



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2007

**Joana Magalhães
Gonçalves Costa
Vieira**

**Desenvolvimento de uma Biblioteca
para Cálculo de Propriedades
Termodinâmicas**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2007

**Joana Magalhães
Gonçalves Costa
Vieira**

**Desenvolvimento de uma Biblioteca
para Cálculo de Propriedades
Termodinâmicas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Prof. Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas, Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

O júri

Presidente

Prof. Dr. João Manuel da Costa e Araújo P. Coutinho
Professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Licínio Manuel G. A. Ferreira
Professor auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Prof. Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas
Professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas, que pelo apoio que me prestou e o envolvimento que teve para a conclusão desta tese.

Aos professores e colegas de licenciatura de Engenharia Química da Universidade de Aveiro, pelos valiosos conhecimentos transmitidos ao longo dos últimos anos, que serviram de base á escrita desta tese.

Aos meus pais, irmãos e ao meu marido André pela paciência, o apoio e incentivo, aos quais devo a possibilidade de escrever esta tese.

Finalmente, a todos os meus familiares mais próximos e amigos que se viram privados da minha companhia (e se sentiram com isso prejudicados) nos últimos tempos.

Palavras-chave equilíbrio líquido-vapor, livreria, biblioteca, equações de estado, componentes puros, misturas.

Resumo O presente trabalho começa por apresentar o estado da arte dos programas de simulação por computador. Faz-se uma breve análise à portabilidade para operar em diferentes máquinas, e aos preços de mercado.

A livreria desenvolvida, Thermolib, demonstra a sua portabilidade, quando ao ser programada em Java, pode ser “embutida”, por exemplo, no MATLAB. De acordo com esta característica, o MATLAB vai ser utilizado como infra-estrutura onde serão executadas as rotinas da livreria que vão servir de exemplo.

As equações de estado para gases e para líquidos descritas servem de base aos algoritmos desenvolvidos na livreria, Thermolib. Os parâmetros directos foram introduzidos numa base de dados (para 644 compostos), à qual a livreria recorre para efectuar os cálculos. Os parâmetros indirectos necessários para uma determinada simulação podem ainda ser calculados por algoritmos apropriados.

Seguidamente foram executados exemplos de simulações em programas comerciais e na livreria desenvolvida, para efeitos comparativos e de validação da mesma.

No final é feita uma análise dos resultados da comparação dos diversos exemplos utilizados. Também se faz uma breve abordagem de continuidade futura deste projecto com uma aplicação didáctica e científica elevada.

Keywords

liquid-vapor equilibrium, library, equations of state, pure components , mixtures

Abstract

The present work starts presenting the state of the art of the simulation programs available for computers. One brief analysis is done to the portability to operate in different machines and to the prices of market.

The developed library as shown portable capability, since it was programmed using Java, but it can be worked in MATLAB. MATLAB will be used to run routines of example applications according to this characteristic.

The described equations of state for gases and liquids were the base for the developed algorithms of the library. Direct parameters were introduced in a data base (for 644 compounds), that are used by the library to proceed calculations. The indirect parameters, necessary for a determined simulation, can be automatically calculated using proper algorithms.

Following this, examples of simulations had been executed in commercial programs and on the developed library. The examples for comparison of the results, in terms of vapor-liquid equilibrium, had been: database and pure component; equilibrium with adjustment of parameters; equilibrium of mixtures; UNIQUAC and UNIFAC.

At the end of present work, an analysis is made of results comparison of the several examples used. Also a brief insight of future work is done, remaining the development of this project with high didactic and scientific applications.

Índice

Introdução	- 1 -
Thermolib – Estruturação da Livraria e Modelo Informático	- 7 -
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS COM VARIÁVEIS INDEPENDENTES P E T	- 13 -
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS COM VARIÁVEIS INDEPENDENTES V E T	- 17 -
FUGACIDADE DE UM LÍQUIDO OU SÓLIDO	- 18 -
UTILIZAÇÃO DA ENERGIA RESIDUAL DE HELMHOLTZ COM FUNÇÃO GENERATRIZ	- 20 -
Propriedades do Componente Puro e de Misturas	- 22 -
CAPACIDADE CALORÍFICA (Cp).....	- 22 -
PROPRIEDADES CRÍTICAS (Tc, Pc, Vc).....	- 25 -
FACTOR ACÊNTRICO (ω)	- 27 -
DENSIDADE (ρ).....	- 27 -
DENSIDADE DE LÍQUIDO SATURADO	- 28 -
<i>Equação de Rackett</i>	- 28 -
<i>Método de Elbro, et al. (1991)</i>	- 30 -
TENSÃO SUPERFICIAL (σ).....	- 32 -
VISCOSIDADE (μ)	- 32 -
PRESSÃO DE VAPOR (Pv)	- 34 -
TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO (Tb)	- 35 -
COMPOSIÇÃO DA MISTURA (X).....	- 36 -
ENTALPIA (H).....	- 38 -
ENTROPIA (S)	- 39 -
ENERGIA LIVRE DE GIBBS (G).....	- 40 -
COEFICIENTE DE FUGACIDADE (ϕ) E FUNÇÕES DE PARTIDA.....	- 41 -
Correntes e Equilíbrio	- 43 -
EQUILÍBRIO VAPOR-LÍQUIDO PARA MISTURAS BINÁRIAS	- 43 -
PONTO FLASH	- 45 -
BALANÇO DE MASSA (B.M.)	- 46 -
BALANÇO ENERGÉTICO (B.E.)	- 47 -
FUNÇÕES DE PARTIDA PARA GASES E MISTURAS DE GASES	- 48 -
EQUILÍBRIO QUÍMICO	- 49 -
<i>Avanço da Reacção</i>	- 50 -
Exemplos de Aplicações da Livraria	- 52 -
BASE DE DADOS E COMPONENTE PURO	- 53 -
EQUILÍBRIO COM AJUSTE DE PARÂMETROS.....	- 59 -
EQUILÍBRIO DE MISTURAS – CÁLCULO FLASH	- 67 -
CÁLCULO DE EQUILÍBRIO UTILIZANDO KIJ.....	- 76 -

UNIFAC / UNIQUAC	- 77 -
<i>Teste UNIFAC</i>	- 78 -
<i>Teste UNIQUAC</i>	- 80 -
EXTENSÕES À LIVRARIA / BIBLIOTECA	- 82 -
Conclusões e Perspectivas de Trabalho Futuro	- 90 -
Referências	- 91 -
Apêndice A - Equações de Estado	- 95 -
EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS	- 96 -
EQUAÇÕES DE ESTADO PARA MOLÉCULAS SIMPLES	- 97 -
MODIFICAÇÃO DO TERMO ATRATIVO	- 98 -
TEORIA DE FLUÍDO ASSOCIADO À ESTATÍSTICA (SAFT)	- 100 -
TEORIA DE FLUÍDO ASSOCIADO À ESTATÍSTICA SIMPLIFICADA (SSAFT)	- 102 -
RELAÇÕES ENTRE AS DIFERENTES EQUAÇÕES DE ESTADO	- 102 -
REGRAS DE MISTURA	- 103 -
REGRAS DE MISTURA A PARTIR DE MODELOS DA ENERGIA DE GIBBS	- 105 -
REGRAS DE COMBINAÇÃO	- 108 -
UNIFAC	- 109 -
PRSV	- 111 -
PSRK	- 112 -
Apêndice B - Apresentação de cálculos e código das aplicações dadas	- 115 -
EQUILÍBRIO COM AJUSTE DE PARÂMETROS	- 116 -
EQUILÍBRIO DE MISTURAS	- 116 -
CÁLCULO DE EQUILÍBRIO UTILIZANDO KIJ	- 117 -
EXTENSÕES À LIVRARIA / BIBLIOTECA	- 118 -
Apêndice C - Dedução da expressão da Função Residual de Helmholtz	- 123 -
Apêndice D - Definições de Leis e Correlações	- 125 -
EQUAÇÃO DE ANTOINE	- 126 -
LEI DE RAOULT	- 126 -
LEI DE HENRY	- 128 -
LEI DE DALTON	- 128 -
Apêndice E - Javadoc (documentação da Livraria Thermolib)	- 129 -

Índice de Figuras

FIGURA 1 - ESTRUTURA GERAL DOS PACOTES QUE CONFORMAM A LIVRARIA THERMOLIB.....	- 7 -
FIGURA 2 - ESTRUTURA DE CLASSES DO PACOTE THERMO	- 9 -
FIGURA 3 – DIAGRAMA DAS EQUAÇÕES DE ESTADO AGRUPADAS SEGUNDO AS DIFERENTES ABORDAGENS.....	- 13 -
FIGURA 4 – FUGACIDADE DA ÁGUA LÍQUIDA A TRÊS TEMPERATURAS DESDE A PRESSÃO DE SATURAÇÃO ATÉ À PRESSÃO DE 414 BAR. A TEMPERATURA CRÍTICA DA ÁGUA É 374°C.	- 20 -
FIGURA 5 – PARTE DO DIAGRAMA DE BLOCOS DA FIGURA 2	- 22 -
FIGURA 6 - VARIAÇÕES DE CV E DE CP PARA O PROPANO, A DIFERENTES TEMPERATURAS REDUZIDAS, A PARTIR DA EOS DE YOUNGLOVE, E OUTROS. (1987), COMO CALCULADO POR KONTTORP (1998)	- 23 -
FIGURA 7 – JANELA DO EKILIB, COM AS PROPRIEDADES PARA O COMPOSTO N-OCTANO	- 25 -
FIGURA 8 – TENSÃO DE CORTE DE UM FLUIDO ENTRE DUAS PLACAS. A FORÇA NECESSÁRIA PARA ESSA ACÇÃO É A MEDIDA DA VISCOSIDADE DO FLUIDO.	- 33 -
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DA ÁGUA	- 34 -
FIGURA 10 – ESQUEMA DO COMPORTAMENTO DAS MOLECULAS PARA ATINGIREM O PONTO DE EBULIÇÃO	- 36 -
FIGURA 11 – PARTE DO DIAGRAMA DE BLOCOS DA FIGURA 2	- 37 -
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CÁLCULO FLASH	- 45 -
FIGURA 13 – INICIALIZAÇÃO DO PACKAGE.....	- 53 -
FIGURA 15 – CRIAÇÃO E ASSOCIAÇÃO DE UM COMPONENTE PURO A PARTIR DA BASE DE DADOS	- 54 -
FIGURA 16 – DEFINIÇÃO DO MODELO PARA GÁS E LÍQUIDO, TEMPERATURA INICIAL DE 200°C E PRESSÃO INICIAL DE 1 BAR	- 54 -
FIGURA 17 – ROTINA DO CÁLCULO DE Z E VM.....	- 55 -
FIGURA 18 – DISPLAY NO MATLAB DO COMANDO EFECTUADO NA FIGURA 9.....	- 55 -
FIGURA 19 – ROTINA PARA O CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR	- 55 -
FIGURA 20 - DISPLAY NO MATLAB DO COMANDO EFECTUADO NA FIGURA 16	- 56 -
FIGURA 21 – ROTINA PARA O CÁLCULO DA TEMPERATURA DE EBULIÇÃO A 1.0 BAR	- 56 -
FIGURA 22 - <i>DISPLAY</i> NO MATLAB DO COMANDO EFECTUADO NA FIGURA 16	- 56 -
FIGURA 23 – ROTINA PARA DETERMINAR O GRÁFICO DA PRESSÃO DE VAPOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	- 57 -
FIGURA 24 - ROTINA PARA DETERMINAR O GRÁFICO DA TEMPERATURA DE EBULIÇÃO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO.....	- 58 -

FIGURA D1 - VARIAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR TOTAL DE UMA MISTURA BINÁRIA COM A FRAÇÃO MOLAR DO COMPOSTO 1 QUANDO A LEI DE RAOULT É OBEDECIDA.	- 127 -
FIGURA E1 – EXEMPLO DE UMA PÁGINA DO JAVADOC.....	- 131 -

Índice de Tabelas

TABELA 1 – ESPECIFICAÇÕES DE DIFERENTES PROGRAMAS DE SIMULAÇÃO, LIVRARIAS E BASE DE DADOS, DE APLICAÇÃO TERMODINÂMICA QUÍMICA.....	- 4 -
TABELA 2 – RESUMO DAS EQUAÇÕES DAS DUAS VERTENTES TERMODINÂMICAS REFERIDAS	- 15 -
TABELA 3 – VALOR DAS CONSTANTES PARA O VOLUME DE LÍQUIDO SATURADO DO MÉTODO DAS CONTRIBUIÇÕES DO GRUPO DE ELBRO	- 31 -
TABELA 4 – PROPRIEDADES IMPLEMENTADAS NA LIVRARIA THERMOLIB.....	- 52 -
TABELA A1 – MODIFICAÇÃO DO TERMO ATRACTIVO PROPOSTO PELOS DIFERENTES INVESTIGADORES.....	- 98 -
TABELA A2 - TERMO A_{ij} DO PARÂMETRO A DA REGRA DE MISTURA DE VAN DER WAALS PROPOSTOS PELOS DIFERENTES INVESTIGADORES	- 104 -
TABELA D1 - VALORES DA CONSTANTE DA LEI DE HENRY NA ÁGUA ($K \times 10^5 \text{ ATM}^{-1}$)	- 128 -

Introdução

As simulações por computador foram sendo desenvolvidas, começando por se basear em modelos simples, tornando-se estes cada vez mais complexos com o rápido desenvolvimento dos computadores. Quanto maior era a complexidade dos modelos maior foi sendo a precisão dos resultados. A grande evolução ocorreu durante segunda guerra mundial no desenvolvimento do Projecto de Manhattan, em 1942, para modelar o processo da detonação nuclear.

Em 1969, Elias J. Corey e W. Todd Wipke da Universidade de Harvard, desenvolveram um sistema de planeamento de síntese: o OCSSLHASA (Organic Chemical Synthesis Simulation Logic and Heuristics Applied to Synthetic Analysis). Começando por introduzir uma estrutura molecular, o sistema sugere materiais e reacções necessárias á produção dessa molécula.

O *software* de simulação de processos químicos para o PC chega ao mercado industrial em 1981. Hoje em dia, destacam-se os simuladores: DESIGN II, ASPEN, SIMSCI (PROII), HYSYS, CHEMCAD e gPROMS, uns utilizados mais a nível industrial e outros mais a nível académico.

A simulação por computador é usada frequentemente em conjunto, ou em substituição, para sistemas de modelação em que soluções analíticas de forma fechada simples não são possíveis. Há muitos tipos diferentes de simulação por computador; a característica comum a todos é a tentativa de gerar uma amostra de cenários representativos para um modelo em que uma enumeração completa de todos os estados possíveis do modelo seria proibitiva ou impossível de forma manual. Os modelos de computador foram usados inicialmente como um suplemento para outros argumentos, mas o seu uso tornou-se bastante amplo.

Uma simulação por computador ou um modelo de computador é um programa que tenta simular um modelo abstracto de um sistema particular. As simulações por computador transformaram-se na parte útil da modelação matemática de muitos sistemas naturais na física (física computacional), na química e na biologia, de sistemas humanos na economia, na psicologia, na ciência social e no processo de engenharia de novas tecnologias, para ganhar a introspecção na operação daqueles sistemas. Tradicionalmente, a modelação formal dos sistemas era feita através de um modelo matemático, que tentasse encontrar soluções analíticas aos problemas e que permitisse a previsão do comportamento do sistema para um conjunto de parâmetros e de condições iniciais. A construção de simulações é uma importante ferramenta para modelos matemáticos em ciência, tecnologia e entretenimento.

Os diversos tipos de modelos de simulação computacional podem ser classificados como modelos:

- **Determinísticos:** São modelos em que a cada variável de entrada corresponde um só resultado de saída. São demasiado simples para muitas aplicações
- **Estocásticos ou Probabilísticos:** São modelos em que a cada variável de entrada corresponde um campo aleatório de resultados.
- **Estáticos:** Os modelos estáticos usam as equações que definem os relacionamentos entre elementos do sistema modelado e tentam encontrar um estado em que o sistema está no equilíbrio. Tais modelos são usados frequentemente na simulação de sistemas físicos, porque é modelado um caso mais simples antes da simulação dinâmica.
- **Dinâmica:** O modelo dinâmico das simulações muda num sistema em que a resposta aos sinais de entrada geralmente vai mudando a cada iteração. Cada iteração está associada a um determinado intervalo de tempo.
- **Discreta:** A matemática discreta, também chamada matemática finita ou matemática de decisão, é o estudo das estruturas matemáticas que são fundamentalmente discretas, no sentido de não suportar ou de não requererem a noção da continuidade. A maioria, se não todos os objectos estudados na matemática finita são dados contáveis, tais como números inteiros, gráficos finitos, e línguas formais. A matemática discreta tornou-se mais popular nas décadas recentes por causa das suas aplicações na informática. Os conceitos e as notações da matemática discreta são úteis para estudar ou descrever objectos ou problemas em algoritmos de computador e em linguagens de programação.
- **Contínua:** Uma função contínua é uma função em que pequenas mudanças á entrada, resultam em pequenas mudanças á saída. Se não, é uma função dita descontínua. Uma ideia intuitiva embora imprecisa (e inexacta) da continuidade é dada pela indicação comum de que uma função contínua é uma função cujo gráfico possa ser desenhado sem levantar o giz do quadro.

As simulações por computador não são mais do que muitas operações matemáticas executadas através de algoritmos mais ou menos complexos. Todas estas operações, se fossem executadas manualmente por uma pessoa, ocuparia muito tempo. Os computadores são capazes de executar estas rotinas de cálculo muito mais rápida e eficazmente, permitindo resultados em tempo útil. Existe sempre um compromisso entre a complexidade do modelo e precisão do resultado e entre o tempo necessário para executar todas as rotinas de cálculo. Com a evolução dos computadores, a complexidade dos modelos foi deixando de ser um problema. Hoje os computadores são capazes de simular em muito menos tempo modelos mais complexos de elevada precisão.

Uma das razões para realizar este trabalho de mestrado prende-se com a acessibilidade ao código de programação dos programas comercialmente utilizados. Como apresentam códigos fechados, não permitem proceder a pequenas adaptações ou alteração dos modelos. Um programa que funcione em código aberto, como a programação em MATLAB, poderá permitir que qualquer utilizador altere ou adapte futuramente o modelo de simulação para uma nova situação particular.

Por outro lado, os programas comercialmente disponíveis para simulação de processos e modelação química, são caros e escassos os de código aberto. A título de exemplo, uma licença de 3 anos do gPROMS ModelBuilder (versão estudante) custa 1200€ (<http://www.psenterprise.com>), e uma simples base de dados da Dippr database custa 266€. (<http://dippr.byu.edu/prices.asp#Order>). À semelhança da nossa livraria termodinâmica, uma biblioteca de matemáticas gerais que suporta Java, como por exemplo o IMSL, custa cerca de 3000€. Assim se justifica o interesse comercial, além do interesse científico e didáctico, da aplicação desenvolvida.

Na tabela 1 são apresentados alguns dos vários programas comercialmente disponíveis, assim como as aplicações que permitem, o tipo de interfaces, os programas de suporte que utilizam e a linguagem de programação com que são escritos.

Tabela 1 – Especificações de diferentes programas de simulação, livrarias e base de dados, de aplicação termodinâmica química

Especificações de Simuladores				
Software	Aplicações	Interfaces	Plataforma de suporte	Linguagem
gProms ModelBuilder	Reactores	cape-open	Windows	C++
	Separação			
	Cristalização			
	Células Combustível		Linux	
	Sistemas Estacionários			
	Sistemas Dinâmicos			
	Biotecnologia		Unix	
	Processos Batch			
	Controlo e Automatização			
Aspen	Reactores	cape-open	Windows	C++
	Separação			
	Cristalização			
	Células Combustível			
	Optimização de Larga Escala			
	Biotecnologia			
	Processos Batch		Unix	Fortran
	Controlo e Automatização			
	Polímeros			
	Sistemas Estacionários			
	Sistemas Dinâmicos			
Hysys 3.1	Reactores	cape-open	Windows	C++
	Separação			
	Cristalização			
	Células Combustível			
	Sistemas Estacionários			
	Sistemas Dinâmicos			
	Biotecnologia			
	Processos Batch			
	Controlo e Automatização			
Ekilib	Aplicação Educacional	-----	Mac OS 7.0	Pascal
	Equilíbrio de fases L-V			
Thermolib	Livraria	-----	Windows	Java 1.5
			Linux	
			Unix	

Normalmente os simuladores comerciais são escritos em linguagens de programação, como o C++, Fortran ou Pascal, e não são de acesso livre. Estas linguagens de programação

recorrem a compiladores/editores que foram inicialmente vendidos e que agora já existem com livre acesso.

A programação Java, de aparição mais recente, é mais fácil e mais simples que C++, e é possível aceder aos compiladores, que estão livremente disponíveis na Internet.

A portabilidade de um simulador define-se como a capacidade de este poder ser executado em qualquer máquina ou programa que tenha neste caso um ambiente Java instalado. Por exemplo um ficheiro programado em Java e compilado em Linux corre em ambiente Windows. Os simuladores científicos mais recentes dão suporte a Java, e isto representa uma vantagem para a livreria que foi desenvolvida no âmbito deste mestrado, sendo assim portátil.

Embora os diferentes simuladores suportem várias formas de modelar, todos apresentam as suas vantagens e capacidades. Muitas vezes para o mesmo problema estudam-se vários casos de simulação que correm em diferentes programas. Devido à falta de interoperabilidade dos módulos de operações unitárias nos diferentes simuladores, o processamento dos modelos tem de ser desenvolvido para cada ferramenta utilizada. Os simuladores de processos químicos disponíveis permitem apenas um suporte limitado para a integração de módulos de operação unitários externos e as interfaces diferem fortemente entre os vários programas de simulação. Assim, os programas de interface externa são um *front-end* que estabelece a ponte entre dois programas de simulação sem afinidade entre si, como por exemplo o *cape-open* que permite utilizar um simulador de MATLAB em gProms.

Este trabalho tem como principal objectivo o desenvolvimento de livrerias para cálculo de propriedades termodinâmicas e de simulação de processo, utilizando uma linguagem de programação (Java) que permitisse a sua portabilidade, ou seja, a livreria ser capaz de funcionar em programas que tenham interface com Java. Esta livreria começou a ser desenvolvida a partir da recuperação da livreria EKILIB para uma linguagem de programação actual, neste caso o Java e, implementar no programa uma equação de estado para compostos polares.

Quando o programa EKILIB (linguagem de programação: Pascal) foi desenvolvido em 1989, (Freitas, F. A. S., Linde, L. A. B., 1989), tinha como principal objectivo, criar uma ferramenta de trabalho pedagógica, em que os docentes e os alunos o utilizassem nas aulas para trabalhar importantes aspectos da termodinâmica e do equilíbrio químico e, em que os investigadores na área tivessem uma ferramenta de apoio tanto a nível de base de dados como a nível de cálculo de equilíbrios líquido-vapor.

Por outro lado, no mercado, há programas que estão mais direccionados para a simulação de processo do que para o ambiente pedagógico, como: Aspen (linguagem de

programação: Fortran, C++), Hysys (linguagem de programação: C++), gProms (linguagem de programação: C++) e, que têm custos normalmente muito elevados.

Por estes motivos, neste trabalho foi desenvolvida uma livreria com estas duas funcionalidades a baixo custo, que seja direccionado para ambientes pedagógicos, mas também para ambientes industriais de simulação de processo.

A termodinâmica tem sido usada para determinar os equilíbrios de fase no desenvolvimento de processos de engenharia química, sobretudo em destilação e outros processos de separação. Esta revisão foca sobretudo os modelos energia livre de Gibbs em excesso, os modelos da energia livre de Helmholtz e equações de estados adequadamente desenvolvidas para diferentes aplicações, que permitiram o uso crescente da física molecular e da mecânica quântica. A capacidade crescente dos computadores, como enunciado acima, permitiu a sua aplicação no desenvolvimento de processos químicos. Os métodos de simulação molecular serão assim cada vez mais usados, suportados por cálculos de mecânica quântica capazes de descrever as forças intermoleculares em sistemas complexos.

A separação de misturas é um ponto-chave na engenharia química. No desenvolvimento de processo de separação típicos (como a destilação), é necessário recorrer às propriedades termodinâmicas das misturas. Para sistemas que têm duas ou mais fases, que variam em função da pressão e temperatura, é necessário utilizar nos cálculos as concentrações de equilíbrio de todos os componentes em todas as fases (Smith, 1996).

Para muitos produtos químicos de uso comum, o custo do processo de separação assume uma cota significativa no custo total de produção. Assim sendo, há uma forte pressão económica para otimizar a eficiência dos processos de separação. Nesta revisão são focados os principais progressos da termodinâmica dos equilíbrios de fase nos últimos 50 anos.

Thermolib – Estruturação da Livraria e Modelo Informático

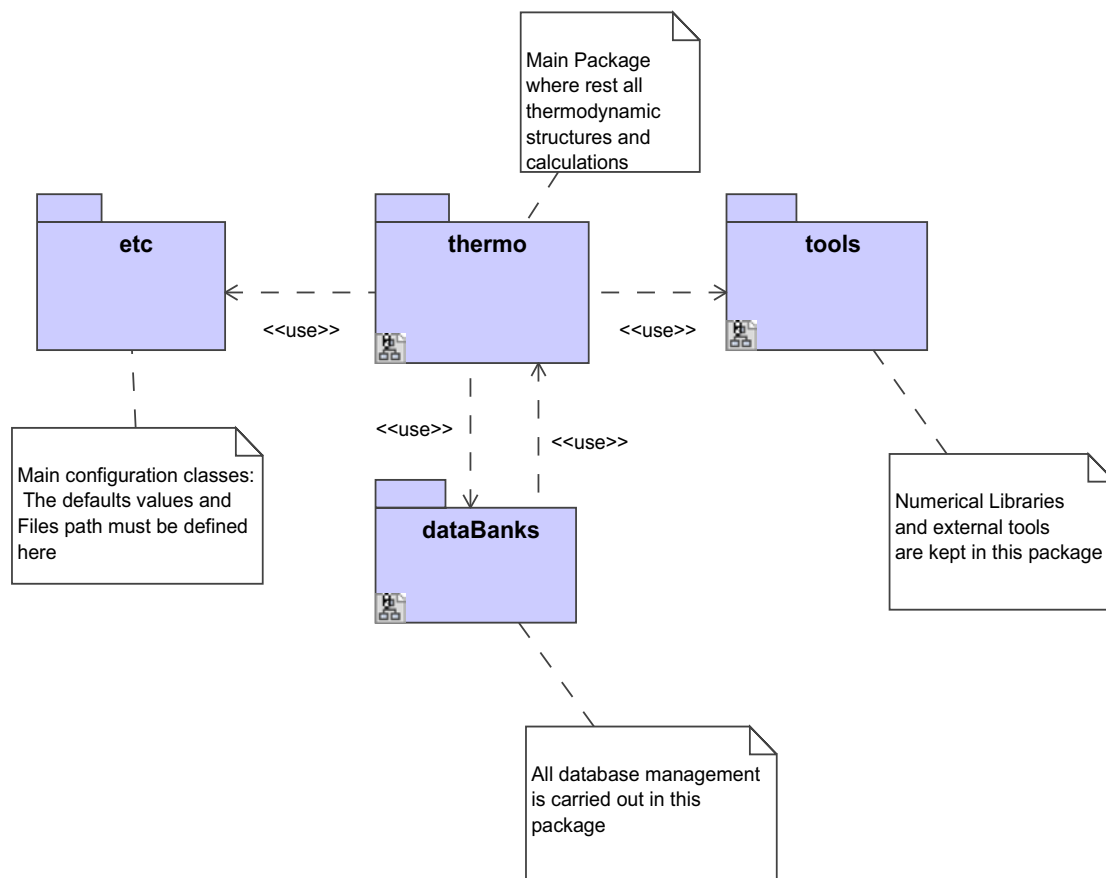


FIGURA 1 - ESTRUTURA GERAL DOS PACOTES QUE CONFORMAM A LIVRARIA THERMOLIB

Com este diagrama (Figura 1) pretende-se ilustrar de um modo simplista a estrutura geral da livreria por nós elaborada, actualizando assim, a livreria existente: EKILIB.

Como podemos identificar na figura, temos um caixa cujo nome é “Thermo”, que é o corpo principal desta livreria. Ele possui todas as estruturas termodinâmicas e todos os cálculos auxiliares, por nós implementados até ao momento. Uma descrição mais pormenorizada vai ser efectuado com o auxílio da figura seguinte.

Temos, outra caixa com o nome de “DataBanks”, onde está inserida uma base de dados inicial (onde estão inseridos 644 compostos diferentes com várias propriedades cada um), que vai podendo ser actualizada á medida que a livreria vai sendo utilizada. Esta base de dados foi recuperada da biblioteca existente EKILIB, tendo sido acrescentado o número cas, o número DIPPR, a fórmula UNIFAC e ainda, foi efectuada uma revisão de todos os dados já existentes. Os dados do número cãs e do número DIPPR, foram tirados do programa BYU DIPPR 801 Database e as fórmulas UNIFAC dos compostos foram tiradas da base de dados do simulador HYSYS 3.1.

Uma terceira caixa chamada “Tools”, tem inseridas ferramentas numéricas, documentacionais ou até mesmo de interface gráfica, que existem predefinidas e que por nós são utilizadas. Sempre que se quiser adicionar uma ferramenta deste tipo, é no Package “Tools” que o fazemos.

Finalmente, temos o Package (a caixa) “etc”, que é onde se encontram as configurações e os directórios relacionados com a livreria, como por exemplo, o directório onde se encontra a base de dados.

Após esta descrição generalizada da livreria, vou agora fazer uma descrição mais pormenorizada da estrutura das classes do pacote Thermo, que é a “alma” desta livreria.

De apoio a esta descrição, vamos ter como base a figura seguinte (Figura 2).

À primeira vista, podemos ver que esta estrutura é muito complexa, onde a classe Mixture se revela a mais importante, uma vez que todos os passos passam por ela.

A classe Mixture Stream é a classe a partir da qual foi desenvolvida esta livreria, é a conversão de Pascal para Java da livreria inicial EKILIB. Esta classe permite-nos calcular o equilíbrio líquido-vapor de uma corrente com uma mistura multicomponente. A subclasse Pure Stream é uma classe acessória que nos permite fazer a mesma coisa do que a classe Mixture Stream para uma corrente de um componente puro. Ambas classes, vão buscar as propriedades dos componentes à base de dados.

A classe Pure é uma classe que faz as determinações principais dos compostos puros, como por exemplo, a pressão de vapor e a temperatura de ebulição. Qualquer uma destas propriedades determinadas nesta classe, poderão ser usadas por outras para determinar o equilíbrio líquido-vapor.

Temos ainda duas classes que não têm uma importância menor, que são onde estão inseridos os modelos de gás (classe ModelGas) e os modelos de líquidos (ModelLiq). Em qualquer destas classes há uma declaração genérica (FreeEos=99 e FreeLiq=99, respectivamente), que tem como objectivo a inserção de novos modelos. A classe NewEos é a classe onde são inseridos os novos modelos que se fazem a partir do comando descrito anteriormente. Nesta classe podem ser inseridos modelos como: Lee Kesler, PRSV, PSRK, etc.

A classe Eos e a classe ExcessProperties, são as classes que fazem a ponte da nova vertente termodinâmica com a já implementada na livreria. É nestas classes que se fazem os cálculos de propriedades com o coeficiente de fugacidade e das propriedades residuais na classe Eos e na classe ExcessProperties as propriedades em excesso. Assim, a partir destas classes podemos determinar o equilíbrio líquido-vapor a partir dos modelos f_i - f_i e γ - f_i .

As classes NewEos e ExcessModels, são as classes onde vão ser introduzidas as novas equações de estado (como por exemplo: PRSV e PSRK) e os novos modelos que utilizam como base as propriedades em excesso (como por exemplo: UNIFAC que já está introduzido). Estas são sobretudo as classes de expansão desta livreria, pois por entremeio delas, e nunca esquecendo as classes principais, podemos sempre acrescentar algo de novo e até de inovador na livreria.

A última classe que falta referir é a classe Solid_fluid. O objectivo desta classe é auxiliar na determinação dos cálculos dos equilíbrios sólido-líquido e sólido vapor. Assim, é nesta classe que vamos colocar os modelos como adsorção e permuta iónica. Nessa altura, a caixa a que respeita esta classe já estará ligada ao restante diagrama de blocos.

Tanto para substâncias puras como para misturas, a maioria das propriedades termodinâmicas em equilíbrio de fase pode ser calculada a partir de medições térmicas e volumétricas. Para uma dada fase (sólida, líquida ou gasosa) as medições térmicas (capacidades caloríficas) fornecem informação sobre como as propriedades termodinâmicas variam com a temperatura, enquanto as medições volumétricas fornecem informação de como as propriedades termodinâmicas variam com a pressão ou a densidade a temperatura constante.

Frequentemente, é útil expressar uma determinada equação termodinâmica de uma substância relativamente à mesma como gás ideal, para a mesma temperatura e composição e para uma determinada pressão ou densidade. Esta função relativa é normalmente designada como função residual. Como exemplo disto, temos a equação 1:

$$\left(\frac{\partial \ln f^o}{\partial T} \right)_P = \frac{H^{RES}}{RT^2} \quad \text{Eq. 1}$$

onde H^{RES} é a entalpia residual, f é a fugacidade do componente puro, T é a temperatura e R é a constante dos gases

A fugacidade é uma função relativa, porque o seu valor numérico está sempre relacionado com a fugacidade de um gás ideal, que é igual a um. A fugacidade é uma importante função termodinâmica que está directamente relacionada com o potencial químico. Contudo, o potencial químico está directamente relacionado com a energia de Gibbs, que, por definição, é obtida da entalpia e da entropia. O potencial químico pode também ser expresso em termos da energia de Helmholtz. Para tal é necessário relacionar a entropia e a energia, a temperatura e composição constantes, com o volume. As equações de Maxwell permitem esta relação. É possível obter equações exactas para as funções termodinâmicas U , H , S , A e G . A partir destas pode-se derivar o potencial químico e a fugacidade.

As equações de estado são utilizadas para determinar as propriedades termodinâmicas, e podem ser expressas em termos de T e V , ou determinadas, a partir das variáveis independentes P e T .

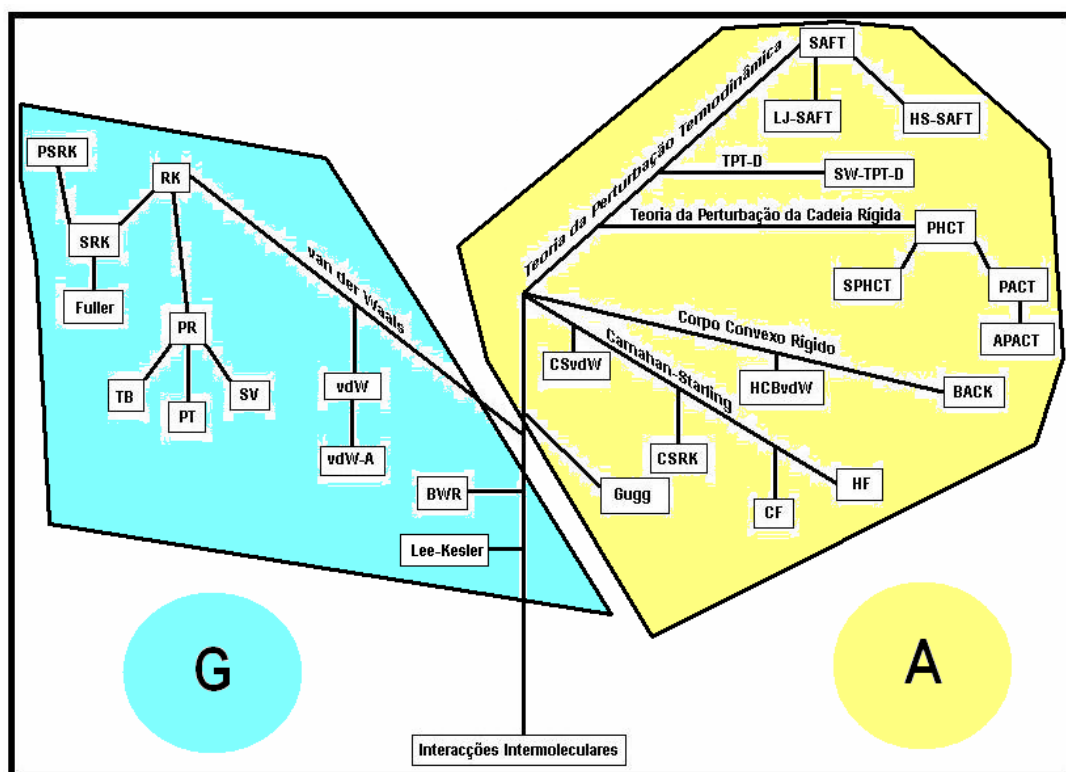


FIGURA 3 – DIAGRAMA DAS EQUAÇÕES DE ESTADO AGRUPADAS SEGUNDO AS DIFERENTES ABORDAGENS

Como pode ser ilustrado pela figura 3, podemos observar dois conjuntos distintos de equações, as que usam as variáveis independentes P e T (ou seja, as equações que estão dependentes da energia de Gibbs) e as que usam as variáveis independentes T e V (ou seja, as equações que estão dependentes da energia de Helmholtz), delimitadas a azul (G) e a amarelo (A), respectivamente. A primeira vertente pode-se apelidar de clássica, uma vez que surgiu a partir da equação de Van der Waals e $P=P(T,V)$. A segunda vertente pode-se apelidar de moderna, uma vez que é cada vez mais utilizada actualmente (pois há um maior número de equações de estado com as variáveis independentes T e V). (Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., 1999)

Propriedades termodinâmicas com variáveis independentes P e T

A temperatura e composição constante, pode-se utilizar as relações de Maxwell para determinar o efeito da pressão na entalpia (dH) e entropia (dS). As outras propriedades são então calculadas através das definições de entalpia, energia de Helmholtz (A) e energia de Gibbs (G), e assim calcular o potencial químico μ como com a propriedade molar parcial de G .

Finalmente a fugacidade relativa a uma condição de referência. O resultado da integração a temperatura e composição constante, vem apresentado no tabela 2. (Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., 1999)

Tabela 2 – Resumo das equações das duas vertentes termodinâmicas referidas (Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., 1999)

V=f(T,P,n_i)	P=f(T,V,n_i)
$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n_T} \right] dP$	$dU = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV$
$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n_T} dP$	$dS = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} dV$
$U = H - PV$	$H = U + PV$
$A = H - PV - TS$	$A = U - TS$
$G = H - TS$	$G = U + PV - TS$
$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$	$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$
$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0$	$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0$
$U = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n_T} \right] dP - PV + \sum_i n_i h_i^0$	$U = \int_V^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV + \sum_i n_i u_i^0$
$H = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n_T} \right] dP + \sum_i n_i h_i^0$	$H = \int_V^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV + PV + \sum_i n_i u_i^0$
$S = \int_0^P \left[\frac{n_T R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n_T} \right] dP - R \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i s_i^0$	$S = \int_V^\infty \left[\frac{n_T R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV - R \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i s_i^0$

$A = \int_0^P \left(V - \frac{n_T RT}{P} \right) dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P - PV + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0)$	$A = \int_V^\infty \left(P - \frac{n_T RT}{V} \right) dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0)$
$G = \int_0^P \left(V - \frac{n_T RT}{P} \right) dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0)$	$G = \int_V^\infty \left(P - \frac{n_T RT}{V} \right) dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + PV + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0)$
$\mu_i = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln y_i P + h_i^0 - Ts_i^0$	$\mu_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + u_i^0 - Ts_i^0$
$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$	$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z$

h_i^0 – entalpia molar da substância pura i como gás ideal à temperatura T

s_i^0 – entropia molar da substância pura i como gás ideal à temperatura T e 1 bar

$\mu_i^0 = h_i^0 - Ts_i^0$ e $f_i^0 = 1$ bar

n_i - numero de moles de i

n_T - numero total de moles

$y_i = n_i / n_T$ – fracção molar de i

$\bar{v}_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_j}$ - volume molar parcial da substância i

$z = P V / RT$ - factor de compressibilidade da mistura

$u_i^0 = h_i^0 - RT$ - energia molar da substância pura i como gás ideal à temperatura T

As letras maiúsculas na tabela (V , U , H , S , A e G) referem-se às propriedades para o número total de moles n_T . A razão adimensional $f_i/y_iP=\varphi_i$ é designado por coeficiente de fugacidade. Numa mistura de gases perfeitos $\varphi_i=1$.

As equações do lado esquerda da tabela 2 permitem determinar todas as propriedades termodinâmicas para qualquer substância relativamente ao estado de gás ideal a 1 bar e à mesma temperatura e composição, desde que se tenha informação do comportamento volumétrico através de uma equação de estado do tipo:

$$V = F(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad \text{Eq. 2}$$

Contudo, não existe uma equação de estado genérica aplicável a um grande número de substâncias puras e suas misturas numa grande gama de condições, incluindo a fase líquida. Existem algumas equações de estado úteis para classes limitadas de substâncias e para determinadas gamas de condições. Contudo, estas equações são do tipo:

$$P = F(T, V, n_1, n_2, \dots) \quad \text{Eq. 3}$$

Propriedades termodinâmicas com variáveis independentes V e T

Como as propriedades volumétricas dos fluidos são normalmente expressas por equações de estado do tipo $P = F(T, V, n_1, n_2, \dots)$, é mais conveniente calcular as propriedades termodinâmicas em termos das variáveis independentes V e T .

A temperatura e composição constantes, utiliza-se uma das relações de Maxwell que permitem determinar o efeito do volume na energia (dU) e na entropia (dS).

Estas duas equações são a base para a derivação das equações pretendidas. As outras propriedades são calculadas a partir das definições. As outras propriedades são então calculadas através das definições de entalpia, energia de Helmholtz (A) e energia de Gibbs (G), e assim calcular o potencial químico μ como com a propriedade molar parcial de G . Finalmente a fugacidade relativa a uma condição de referência. O resultado da integração a temperatura e composição constante, vem apresentado no tabela 2.

As equações do lado direito da tabela 2 permitem determinar todas as propriedades termodinâmicas para qualquer substância relativamente ao estado de gás ideal a 1 bar e à mesma temperatura e composição, desde que se tenha informação do comportamento volumétrico através de uma equação de estado do tipo da equação 2.

Como a maioria das equações de estado é deste tipo, as equações do lado direito são utilizadas com mais frequência do que as equações do lado esquerdo.

Fugacidade de um líquido ou sólido

À pressão de saturação P^{sat} , a fugacidade do vapor saturado é igual à fugacidade do líquido (ou sólido) saturado, porque as fases saturadas estão em equilíbrio. A fugacidade de espécies puras i , como líquido comprimido, pode ser calculada como o produto de fracções como se mostra na equação seguinte:

$$f_i^l(P) = \underbrace{\frac{f_i^v(P_i^{sat})}{(P_i^{sat})}}_{(A)} \underbrace{\frac{f_i^l(P_i^{sat})}{f_i^v(P_i^{sat})}}_{(B)} \underbrace{\frac{f_i^l(P)}{f_i^l(P_i^{sat})}}_{(C)} P_i^{sat} \quad \text{Eq. 4}$$

O primeiro termo, da parte direita da equação (A), é relativo à fugacidade do vapor saturado, a que designamos $\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}}$. Então temos:

$$\underbrace{\ln \phi_i^{sat}}_{\ln \phi_i^{sat} = \frac{G_i^R}{RT} \text{ onde}} = \int_{P_i^{sat}}^{P_i} (Z_i^{sat} - 1) \frac{dP}{P} \quad \text{Eq. 5}$$

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{\frac{V^R}{P} - \frac{RT}{P}}{RT} dP$$

O termo do meio da equação (B), é igual á unidade, uma vez que:

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{sat} \quad \text{Eq. 6}$$

O termo final da equação (C), reflecte o efeito da pressão na fugacidade de um líquido (ou sólido) puro. Daqui resultam as expressões:

$$\begin{cases} G_i - G_i^{sat} = \int_{P_i^{sat}}^P V_i^l dP \\ G_i - G_i^{sat} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} \end{cases} \quad \text{Eqs. 7 e 8}$$

Igualando as expressões, temos a equação 9:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^l dP \quad \text{Eq. 9}$$

Donde (C) fica:

$$\frac{f_i^l(P)}{f_i^l(P_i^{sat})} = \exp \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^l dP \quad \text{Eq. 10}$$

Juntando as três partes na equação inicial, vem:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^l dP \quad \text{Eq. 11}$$

Porque V_i^l (volume molar na fase líquida), é uma função pouco consistente em termos de P , a temperaturas muito inferiores a T_c . Uma boa aproximação pode ser obtida quando V_i^l se assume constante no ponto de líquido saturado. Neste caso vamos ter:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \underbrace{\exp \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}}_{\text{Factor de Correção de Poynting}} \quad \text{Eq. 12}$$

O coeficiente de fugacidade ϕ_i^{sat} permite corrigir os desvios entre os comportamentos do vapor saturado e do gás ideal. (Smith, 2005)

A correcção exponencial (normalmente designada de correcção *Poynting*) tem em conta o facto de o líquido (ou o sólido) está a uma pressão P diferente de P_i^s . Geralmente, o volume de um líquido (ou sólido) é uma função tanto da temperatura como da pressão, mas em condições longe da crítica uma fase condensada pode ser considerada incompressível, e nesse caso a correcção de *Poynting* é aproximada e simplificada á unidade.

Quando a pressão de saturação P_i^s é baixa a determinada temperatura T (abaixo de 1 bar), então ϕ_i^s é próximo da unidade. Como os líquidos estão em condições de saturação, não é necessária a correcção de *Poynting*.

A correcção de *Poynting* é uma função exponencial da pressão que assume um valor unitário para baixas pressões mas que pode ser consideravelmente maior a altas pressões. Por exemplo, a fugacidade da água líquida comprimida é mais próxima da pressão de saturação que

da pressão total. À temperatura mais elevada a água líquida não pode ser considerada incompressível e a sua compressibilidade não pode ser negligenciada na correcção de *Poynting*. Isto pode ser ilustrado na figura seguinte:

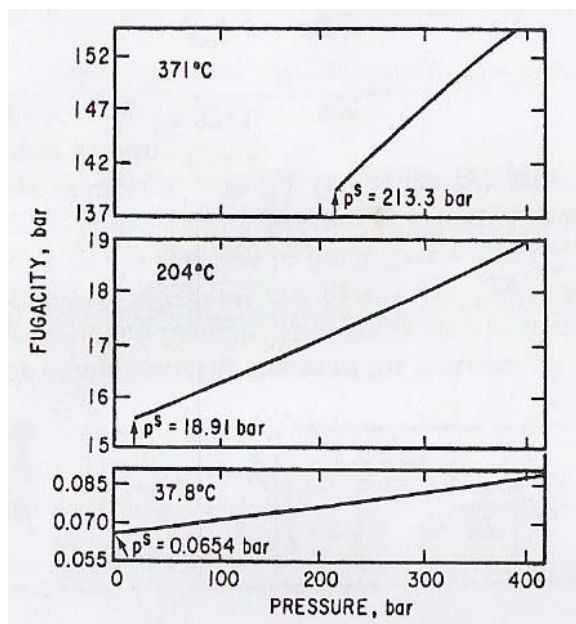


FIGURA 4 – FUGACIDADE DA ÁGUA LÍQUIDA A TRÊS TEMPERATURAS DESDE A PRESSÃO DE SATURAÇÃO ATÉ À PRESSÃO DE 414 BAR. A TEMPERATURA CRÍTICA DA ÁGUA É 374°C. (PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., 1999)

Utilização da energia residual de Helmholtz com função geratriz

Para gerar um código informático termodinamicamente consistente e rápido, para calcular as propriedades termodinâmicas da mistura, é necessário recorrer a uma abordagem modular que permita a alteração de determinada funcionalidade. Como por exemplo, a lei das misturas aplicada a um dos parâmetros do modelo sem ter que reescrever todo o código. Isto requer um formalismo onde as propriedades e as suas derivadas são calculadas pela combinação de derivadas parciais da função de Helmholtz. Isto permite um conjunto consistente de relações que podem ser implementadas num código informático.

A função residual de Helmholtz, A^r (que se encontra deduzida no apêndice C), ou seja, a função de Helmholtz da mistura em função da temperatura T , do volume total V , e do vector da mistura em número de moles n , menos o mesmo vector da mistura equivalente a uma mistura de gases ideais com as mesmas variáveis de estado (T, V, n) . (Michelsen, 2003)

Para uma dada equação de estado, o factor de compressibilidade determina-se:

$$z = \frac{P(\rho, T, x_i)}{\rho RT} \quad \text{Eq. 13}$$

A energia de Helmholtz residual molar reduzida, $\tilde{A} \equiv A^r / n_T RT$, determina-se:

$$\tilde{A} = \int_0^\rho \frac{z(\rho, T, x_i) - 1}{\rho} d\rho \quad \text{Eq. 14}$$

O adjetivo “residual” significa que a quantidade é definida relativamente a uma mistura de gases ideais à mesma densidade, temperatura e composição que a mistura em estudo.

O coeficiente de fugacidade da substância i é:

$$\ln \varphi_i = \left[\frac{\partial(n_T \tilde{A})}{\partial n_i} \right]_{\rho, T, n_{j \neq i}} + (z - 1) - \ln z \quad \text{Eq. 15}$$

Para uma mistura com m substâncias, a derivada de \tilde{A} relativamente ao número de moles da substância i é:

$$\left[\frac{\partial(n_T \tilde{A})}{\partial n_i} \right]_{\rho, T, n_{j \neq i}} = \tilde{A} + \left(\frac{D\tilde{A}}{Dx_i} \right)_{\rho, T, x_j} - \sum_{j=1}^m x_j \left(\frac{D\tilde{A}}{Dx_j} \right)_{\rho, T, x_i} \quad \text{Eq. 16}$$

Onde o operador diferencial $(D/Dx_i)_{x_j}$ indica que é derivado relativamente a x_i enquanto x_j mantém-se constante.

Pode-se igualmente derivar as equações a partir das derivadas parciais de $\ln \varphi_i$ em relação à pressão (a temperatura e composição constantes), em relação à temperatura (a pressão e composição constantes), e em relação à composição (a temperatura e pressão constantes). Assim, estas equações relacionam as propriedades termodinâmicas pretendidas com \tilde{A} e as derivadas de \tilde{A} , relativamente às suas variáveis independentes.

A principal vantagem das equações 15 e 16 é que as fugacidades são obtidas a partir de \tilde{A} por diferenciação (eq. 15), em vez de por integração dos termos obtidos da equação de estados (última equação do lado direito da Tabela 2):

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z$$

É mais fácil derivar do que integrar, e nem todas as expressões são analiticamente integráveis. Para utilizar as equações 15 e 16 é necessário ter um modelo para \tilde{A} como função da temperatura, densidade e composição. (Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., 1999)

Propriedades do Componente Puro e de Misturas

Para substâncias mais comuns (como a água, amônia, hidrocarbonetos leves, dióxido de carbono, dióxido sulfúrico e alguns fréons) existem várias fontes de dados termodinâmicos compilados em tabelas e gráficos. Embora, para substâncias menos comuns, os dados experimentais termodinâmicos sejam mais escassos, várias propriedades termodinâmicas podem ser estimadas a partir de correlações para estados correspondentes. Especialmente as que se baseiam no factor acêntrico para melhorar a precisão da equação de Van der Waals para estados correspondentes. As tabelas Lee-Kesler são úteis para muitas substâncias, à excepção de algumas correlações que são lineares no factor acêntrico e não podem ser usadas nos casos de moléculas fortemente polares ou em oligómeros, ou outras grandes moléculas cujos respectivos factores acêntricos excedam aproximadamente 0,4.

As propriedades do componente puro e de misturas, nesta biblioteca, podem ser calculados a partir dos Packages Pure e Mixture, respectivamente, como é ilustrado na figura seguinte.

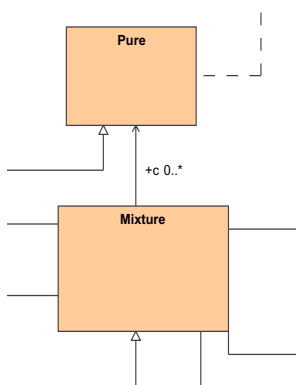


FIGURA 5 – PARTE DO DIAGRAMA DE BLOCOS DA FIGURA 2

Capacidade Calorífica (C_p)

A capacidade calorífica dos gases reais, incluem métodos para estimar seu comportamento usando equações de estado. A capacidade calorífica a pressão constante, $C_p = (\partial H / \partial T)_p$, é normalmente obtida a partir das medidas calorimétricas e de valores tabelados. A capacidade calorífica a volume constante, $C_v = (\partial U / \partial T)_v$, também tem interesse e os dois estão relacionados pela equação termodinâmica:

$$C_p = C_v - T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = C_v - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad \text{Eq. 17}$$

Esta equação mostra que diferenças entre as capacidades caloríficas podem ser encontradas a partir de uma EoS; as duas formas aqui descritas explicitam as variáveis independentes diferentes, P ou V. Para gases ideais, $C_p^0 = C_v^0 + R$. Os efeitos da pressão e da temperatura para líquidos não são grandes, mas o C_p e o C_v divergem no ponto crítico de um fluido puro. Na vizinhança do ponto crítico, $(\partial P / \partial V)_T$ tende para zero, assim o C_p aumenta muito mais depressa do que o C_v , comportamento observado na figura 4.

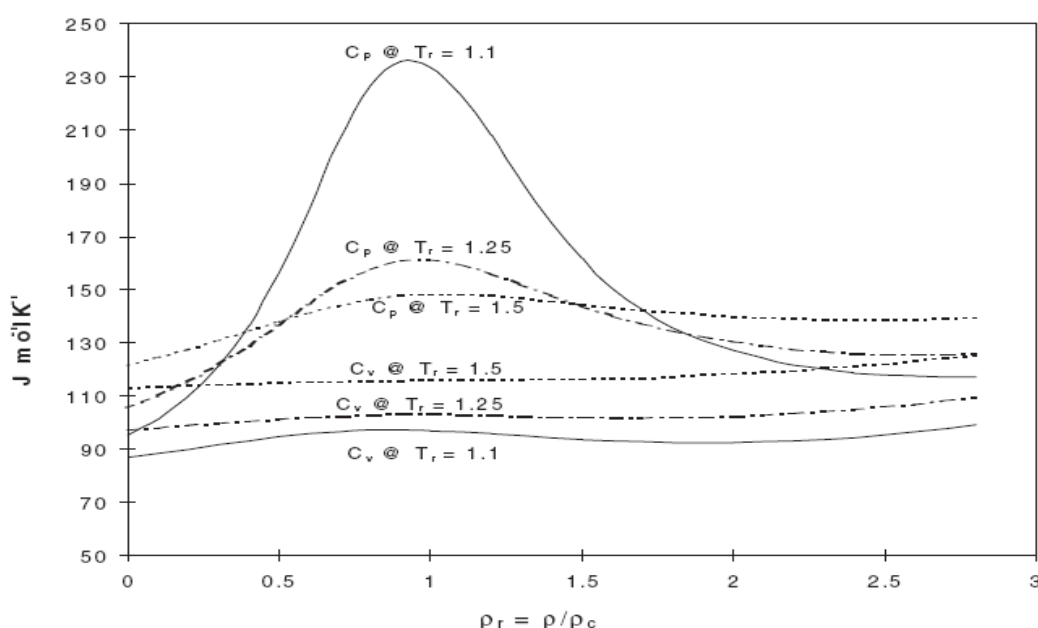


FIGURA 6 - VARIAÇÕES DE C_v E DE C_p PARA O PROPANO, A DIFERENTES TEMPERATURAS REDUZIDAS, A PARTIR DA EoS DE YOUNGLOVE, E OUTROS. (1987), COMO CALCULADO POR KONTTORP (1998)

A elevadas e baixas densidades, as diferenças são pequenas, mas para as T_r perto da unidade, estas aumentam rapidamente enquanto que a densidade crítica é aproximada. Numa densidade fixa nesta região, o C_p diminui enquanto T aumenta. Como com as outras propriedades termodinâmicas, há funções de partida e residuais para as capacidades caloríficas, relacionadas às propriedades. (Poling, B., 2004)

Há três capacidades caloríficas de líquidos no uso comum: C_{pL} , $C_{\sigma L}$, e C_{satL} . O primeiro representa a mudança na entalpia com a temperatura a uma pressão constante; o segundo mostra a variação na entalpia de um líquido saturado com temperatura; o terceiro indica a

energia requerida para afectar uma mudança de temperatura ao manter um líquido num estado saturado. As três capacidades caloríficas estão relacionadas como segue na equação (Poling, B., 2004):

$$C_{\sigma L} = \frac{dH_{\sigma L}}{dT} = C_{PL} + \left[V_{\sigma L} - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\sigma L} = C_{satL} + V_{\sigma L} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\sigma L} \quad \text{Eq. 18}$$

onde $C_{PL} = (\partial H / \partial T)_P$ e $(dP/dT)_{\sigma L}$ são a mudança de Pvp com T. Excepto a altas temperaturas reduzidas, todas as formulações para a capacidade calorífica de líquidos estão em concordância numérica. A maioria das técnicas para estimação de resultados suportam tanto C_{pL} como C_L , embora C_{satL} seja frequentemente, a quantidade medida experimentalmente. As capacidades caloríficas de líquidos não são funções fortes em relação á temperatura, excepto para valores de Tr entre 0.7 e 0.8. De facto, uma parte mínima é frequentemente ocorrida a temperaturas ligeiramente abaixo do ponto normal de ebulição. A altas temperaturas reduzidas, os valores do Cp são funções grandes e fortes em relação á temperatura, aproximando-se do infinito no ponto crítico. Perto do ponto normal de ebulição, a maioria de compostos orgânicos líquidos têm capacidades caloríficas entre 1.2 e 2 Jg⁻¹K⁻¹. Nesta gama de temperaturas, não há nenhum efeito da pressão (Gambill, 1957). A maioria dos dados da capacidade calorífica é para temperaturas abaixo da temperatura normal de ebulição. Os métodos dos estados correspondentes ou da contribuição do grupo são usados para estimar as capacidades caloríficas de líquidos. (Poling, B., 2004)

Na biblioteca Thermolib, está implementada a equação de Cp para o gás ideal:

$$Cp = Cp[0] + Cp[1] * T + Cp[2] * T^2 + Cp[3] * T^3 + Cp[4] * T^4 \quad \text{Eq. 19}$$

Podemos observar na figura abaixo, um exemplo para o componente n-Octano com a biblioteca EKILIB, donde foi recuperada esta equação.

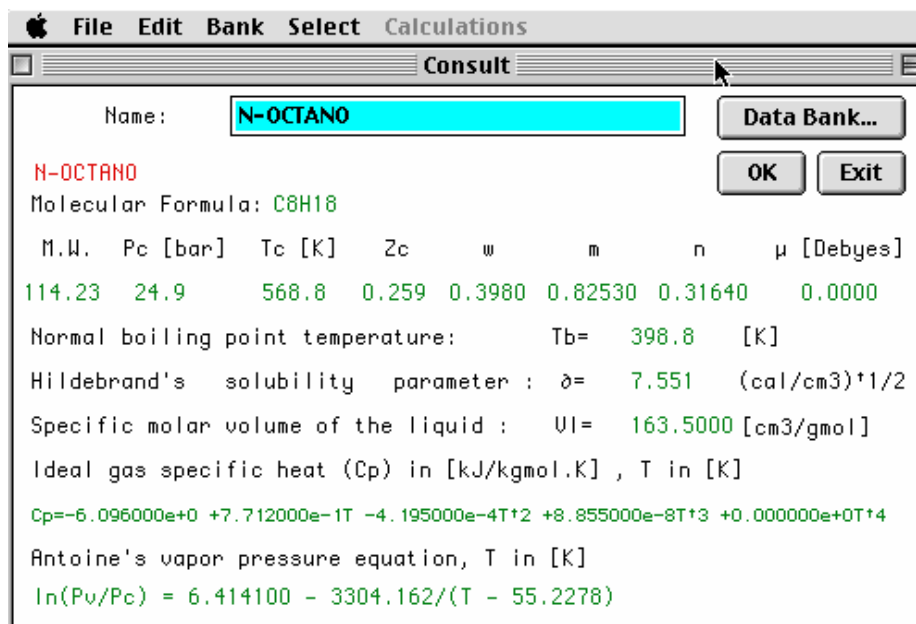


FIGURA 7 – JANELA DO EKILIB, COM AS PROPRIEDADES PARA O COMPOSTO N-OCTANO

Propriedades críticas (T_c , P_c , V_c)

O ponto crítico de uma substância pura é dado por T_c e P_c às quais as fases líquida e de vapor são idênticas. Assim, T_c representa a mais alta temperatura a que um líquido puro pode existir. Matematicamente o ponto crítico corresponde ao ponto de inflexão da curva P - V , ou seja, é o ponto em que $(\partial P/\partial V)_T$ e $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ são ambos iguais a zero. Uma boa equação de estados tem que ser capaz de prever o ponto crítico correctamente, e os parâmetros são seleccionados para que tal aconteça.

As propriedades críticas estão inseridas na base de dados, para os 644 compostos que a compõem. Caso estas propriedades não estejam disponíveis na base de dados, seria possível determiná-los através de métodos de determinação das propriedades críticas.

Existem vários métodos de determinação das propriedades críticas, donde se destacam: Joback (1984; 1987), Constantinou and Gani (1994), Wilson and Jasperson (1996) and Marrero and Pardillo (1999), que futuramente deveriam ser implementados nesta biblioteca.

Um método útil para determinar a consistência entre o T_c , o P_c , e o V_c é usar a equação que relaciona o factor crítico da compressibilidade ($Z_c = P_c V_c / RT_c$) ao factor acêntrico e , que é dada por: $Z_c = 0.291 - 0.080e$. A base teórica do factor acêntrico sugere que, excepto substâncias com $T < 100$ K, Z_c deve ser menor do que 0.291. No geral, os dados melhor estimados pelos

métodos devem ser usados para substâncias com os um ou dois átomos de carbono. (Poling, B., 2004)

À temperatura crítica, T_c , todos os métodos são amplamente aplicáveis, descrevendo quase todas as substâncias. Se estiver disponível uma temperatura de ebulição experimental, o método de Marrero e de Pardillo tem uma exactidão mais elevada do que o de Wilson e de Jasperson. Por outro lado, por questões de simplicidade, o método de Wilson /Jasperson é o melhor pois tem poucos grupos tabulados, e é baseado na maior parte em contribuições do átomo, e é aplicado tanto em substâncias inorgânicas como em substâncias orgânicas. Finalmente, o método de Joback cobre uma escala mais alargada dos compostos, mas é menos exacta e mais complexa. Entretanto, se não houver disponível um T_b medido deve-se usar um valor estimado, aumentando assim os erros neste método, consideravelmente. Então, se a substância tiver menos de 3 carbonos, o método de Wilson /Jasperson ou de Marrero/Pardillo é o mais de confiança; se a substância for maior, a aproximação de Constantinou/Gani dá-lhe geralmente melhores resultados com os cálculos de segunda ordem. O método de Joback é menos exacto do que estes. O método molecular de Jurs é tão exacto quanto o método grupo/ligação/átomo, embora não o é, o método de Grigoras. Enquanto o método não é acessível, as aplicações actuais mostram que uma vez que um usuário estabeleceu a potencialidade de computar, estes podem ser usados para muitas propriedades. (Poling, B., 2004)

À pressão crítica, P_c , todos os métodos são amplamente aplicáveis. O método de Wilson /Jasperson tem os erros os mais baixos quando um valor experimental do T_c é usado; quando o T_c é estimado os erros no P_c são maiores do que os dos outros métodos. Todos mostram melhores resultados para substâncias com 3 ou mais carbonos, à excepção de algumas espécies. As contribuições de segunda ordem de Constantinou/Gani não melhoraram significativamente, embora contribuições de segunda ordem do método de Wilson /Jasperson são mais importantes. Assim, há pouco a escolher entre os métodos. A decisão pode ser baseada menos na exactidão e na confiabilidade do que na aplicabilidade e facilidade de utilização.

Em relação ao volume crítico, V_c , os métodos de Joback, de Constantinou/Gani e de Marrero/Pardillo são todos aplicáveis, descrevendo quase todas as substâncias. O método de Joback tem o erro o mais baixo, com resultados melhores para substâncias maiores (3 ou mais carbonos). Para estimar V_c com o método do Constantinou/Gani, as contribuições de segunda ordem apresentam frequentemente um erro mais elevado do que usando somente as contribuições de primeira ordem. (Poling, B., 2004)

Equações de estado baseadas apenas nos parâmetros críticos são consideradas razoáveis em muitos casos, mas apresentam erros sistemáticos que dependem da forma das moléculas e da sua polaridade. Estes erros afectam particularmente as previsões do equilíbrio vapor-líquido. Por esta razão as equações de estado mais sofisticadas consideram um terceiro parâmetro, conhecido como factor acêntrico de Pitzer, w .

Factor Acêntrico (ω)

O factor acêntrico foi definido por Pitzer, et al. (1955), como:

$$\omega = -\log_{10} \left[\lim_{(T/T_c=0.7)} \left(\frac{P_{vp}}{P_c} \right) \right] - 1.0 \quad \text{Eq. 20}$$

e foi pretendido originalmente para aplicações dos estados correspondentes de fluidos normais.

Este mede o desvio da função potencial intermolecular de uma substância em relação àquela das moléculas esféricas simples. Basicamente, dá informação sobre a acentricidade (ou não esfericidade), e sobre a polaridade das moléculas de substâncias fortemente polares e/ou associadas. (Poling, B., 2004)

Densidade (ρ)

A massa volúmica ou massa volumétrica, define-se como a propriedade da matéria correspondente à massa por volume, ou seja, a proporção existente entre a massa de um corpo e seu volume (Eq. 21). Desta forma pode-se dizer que a massa volúmica mede o grau de concentração de massa em determinado volume.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 21}$$

A densidade é a relação entre a massa volúmica da matéria em causa e a massa volúmica de matéria de referência (a água é geralmente tomada como referência, como é referenciado na equação 22). É uma grandeza sem dimensões, devido ao quociente.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{Referência}}} \quad \text{Eq. 22}$$

Para definir a densidade nos gases utiliza-se como massa volúmica de referência o ar, que nas condições PTN (temperatura de 0 °C e pressão atmosférica 101,3 kPa) corresponde a 1,2928 kg/m³.

Quando aumentamos a temperatura de um determinado fragmento de matéria, temos um aumento do volume desta, pois haverá a dilatação ocasionada pela separação dos átomos e moléculas. Ao contrário, ao diminuirmos a temperatura, teremos uma diminuição deste volume.

Quando a matéria se expande, sua massa volúmica diminui e quando a matéria se contrai, sua massa volúmica aumenta. Com este conceito temos uma unidade de medida, que pode ser dada gramas (g) por centímetros cúbicos (cm³). No caso dos gases, a sua massa volúmica difere dos líquidos, e por consequência dos sólidos. Nos gases, suas moléculas estão separadas devido à temperatura que está acima da temperatura de ebulição do líquido correspondente. Microscopicamente, isto corresponde dizer que nos gases a atracção entre as moléculas e/ou átomos que os compõem não são suficientemente intensas frente à energia cinética desses mesmos constituintes para mantê-los próximos. Nos líquidos e nos sólidos, contudo, as moléculas e átomos estão muitíssimo próximas. A massa volúmica depende da massa dos átomos ou moléculas individuais e do volume efectivo ocupado pelas mesmas, seja no sólido, no líquido ou no gás.

A densidade também pode ser determinada a partir de equações de estado, uma vez que esta propriedade está directamente relacionada com o volume. Assim:

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{P/\rho}{RT} = \frac{P}{\rho RT} \quad \text{Eq. 23}$$

Densidade de Líquido Saturado

Há um número de técnicas que estão disponíveis para estimar volumes molares específicos de líquidos saturados puros ou de densidades em função da temperatura.

Equação de Rackett

Rackett (1970) propôs que volumes de líquidos saturados fossem calculados pela equação seguinte $V_S = V_C Z_C^{(1-T/T_C)^{2/7}}$ (Eq.16), onde V_S é o volume de líquido saturado, V_C é o volume crítico, Z_C é o factor crítico de compressibilidade e T_C é a temperatura crítica. Esta equação é escrita frequentemente na sua forma equivalente:

$$V_S = \frac{RT_C}{P_C} Z_C^{[1+(1-T/T_C)^{2/7}]} \quad \text{Eq.24}$$

Esta equação (Eq.24) é notavelmente exacta para muitas substâncias, menos para substâncias que têm $Z_C < 0.22$. Yamada e Gunn (1973) propuseram que o Z_C da Eq. 16 fosse correlacionado com o factor acêntrico, como é mostrado na equação 25:

$$V_S = V_C(0.29056 - 0.08775\omega)^{(1-T/T_C)^{2/7}} \quad \text{Eq. 25}$$

Se uma densidade experimental, V_S^R , estiver disponível a temperatura de referência, T_R , as Eqs. 24 e 25 podem ser modificadas para dar as equações seguintes:

$$\begin{aligned} V_S &= V_S^R(0.29056 - 0.08775\omega)^\phi \\ V_S &= V_S^R Z_C^\phi \end{aligned} \quad \text{Eqs. 26 e 27}$$

onde

$$\phi = (1 - T/T_C)^{2/7} - (1 - T^R/T_C)^{2/7} \quad \text{Eq. 28}$$

Uma variação usada frequentemente da Eq. 25 é:

$$V_S = \frac{RT_C}{P_C} (0.29056 - 0.08775\omega)^{[1+(1-T/T_C)^{2/7}]} \quad \text{Eq. 29}$$

Por outro lado, esta fórmula não prediz V_C correctamente. A equação 24 foi usada como o ponto inicial no desenvolvimento de uma variedade de equações para correlacionar densidades líquidas. Por exemplo, Spencer e Danner (1972) substituíram Z_C por um parâmetro ajustável, Z_{RA} , onde os valores estão tabelados em Spencer e Danner (1972) e Spencer e Adler (1978). Daubert, e outros. (1997), mudaram as quantidades e as constantes físicas da Eq. 24 para quatro parâmetros ajustáveis, de acordo com a seguinte equação 30:

$$V_S = \frac{B^{[1+(1-T/T_C)^D]}}{A} \quad \text{Eq. 30}$$

Os valores das quatro constantes, de A a D, estão tabelados em Daubert, e outros. (1997), para aproximadamente 1200 compostos. O valor de C é geralmente igual ao T_C , enquanto que A, B, e D são geralmente muito próximos dos valores usados na Eq. 25. Os erros associados à suposição, em que uma correlação em ω se aplica a todas as substâncias, é atenuada pelo uso do valor de referência. Várias formas da equação de Rackett foram baseadas em propriedades críticas, usadas para prever os volumes de líquidos, a Eq. 25 tem uma melhor performance do que a Eq. 24 ou do que a Eq. 29.

Uma outra correlação para o volume líquido foi proposta por Hankinson e Thomson (1979) e mais tarde desenvolvida por Thomson, e outros. (1982). Esta correlação, é referida como à correlação de HBT, e é definida pelas seguintes equações:

$$V_S = V \times V^{(0)} [1 - \omega_{SRK} V^{(\delta)}]$$

$$V^{(0)} = 1 - 1.52816(1 - Tr)^{1/3} + 1.43907(1 - Tr)^{2/3} - 0.81446(1 - Tr) + 0.190454(1 - Tr)^{4/3}$$

$$V^{(\delta)} = \frac{-0.296123 + 0.386914Tr - 0.0427258Tr^2 - 0.04480645Tr^3}{Tr - 1.00001}$$

Eqs. 31, 32 e 33, respectivamente.

A Eq. 32 deve usar $0.25 < Tr < 0.95$ e a Eq. 33 deve usar $0.25 < Tr < 1.0$. Na Eq. 31, o ω_{SRK} é esse valor do factor acêntrico que faz com que a equação de estado de Soave dê o melhor ajuste às pressões das componentes puras de vapor, e V^* é um parâmetro cujo valor é perto do do volume crítico. Os valores do ω_{SRK} e do V^* estão tabelados para um número significativo de compostos em Hankinson e em Thomson (1979). Podemos substituir os parâmetros ω_{SRK} e V^* por V_c sem perder quase nada da exactidão da equação. A dependência da temperatura e do factor acêntrico expressada pela correlação de HBT é quase idêntica àquela descrita pela Eq. 25. De facto, para $Tr < 0.96$ e $\omega < 0.4$, a diferença dos resultados obtidos nestes dois conjuntos de equações foram sempre inferiores a 1%, quando $V_c = V^*$ e $\omega = \omega_{SRK}$. Assim, pode esperar-se que toda a melhoria vista na correlação de HBT usando o ω_{SRK} e o V^* empíricos dos parâmetros, poderia ser reproduzida substituindo-os pelos valores de ω e V_c na Eq. 25. A correlação de HBT continua ainda hoje a ser usada com sucesso (Aalto, 1997; Aalto e outros., 1996; Nasrifar e Moshfeghian, 1999). (Poling, B., 2004)

Este factor acêntrico designado como ω_{SRK} , não satisfaz a equação 20, daí a indicação de onde este parâmetro está tabelado, uma vez que não se encontra tabelado na base de dados da biblioteca.

Este método já se encontra actualmente implementado e disponível para utilização na livreria Thermolib.

Método de Elbro, et al. (1991)

Elbro, e outros (1991), apresentaram um método de contribuição do grupo para a previsão das densidades de líquidos em função da temperatura, desde o ponto triplo ao ponto de ebulição normal. Além de ser aplicável aos compostos orgânicos simples, este método pode também ser usado para polímeros amorfos desde a temperatura de transição vítrea até à temperatura da degradação. Este método não deve ser usado para cicloalcanos. Para usar o método, o volume é calculado pela equação seguinte:

$$V = \sum n_i \Delta v_i \quad \text{Eq. 34}$$

onde o n_i é o número do grupo i na substância e o Δv_i está associado ao volume molar do grupo e é dependente da temperatura ($\Delta v_i = A_i + B_i T + C_i T^2$, onde as constantes estão tabeladas na tabela 3).

Tabela 3 – Valor das constantes para o volume de líquido saturado do método das contribuições do grupo de Elbro

No.	Group	A, cm ³ /mol	10 ³ B, cm ³ /(mol K)	10 ⁵ C, cm ³ /(mol K ²)
1	CH ₃	18.960	45.58	0
2	CH ₂	12.520	12.94	0
3	CH	6.297	-21.92	0
4	C	1.296	-59.66	0
5	ACH	10.090	17.37	0
6	ACCH ₃	23.580	24.43	0
7	ACCCH ₂	18.160	-8.589	0
8	ACCH	8.925	-31.86	0
9	ACC	7.369	-83.60	0
10	CH ₂ =	20.630	31.43	0
11	CH=	6.761	23.97	0
12	C=	-0.3971	-14.10	0
13	CH ₂ OH	39.460	-110.60	23.31
14	CHOH	40.920	-193.20	32.21
15	ACOH	41.20	-164.20	22.78
16	CH ₃ CO	42.180	-67.17	22.58
17	CH ₂ CO	48.560	-170.40	32.15
18	CHCO	25.170	-185.60	28.59
19	CHOH	12.090	45.25	0
20	CH ₃ COO	42.820	-20.50	16.42
21	CH ₂ COO	49.730	-154.10	33.19
22	CHCOO	43.280	-168.70	33.25
23	COO	14.230	11.93	0
24	ACCOO	43.060	-147.20	20.93
25	CH ₃ O	16.660	74.31	0
26	CH ₂ O	14.410	28.54	0
27	CHOH	35.070	-199.70	40.93
28	COO	30.120	-247.30	40.69
29	CH ₂ Cl	25.29	49.11	0
30	CHCl	17.40	27.24	0
31	CCl	37.62	-179.1	32.47
32	CHCl ₂	36.45	54.31	0
33	CCl ₃	48.74	65.53	0
34	ACCl	23.51	9.303	0
35	Si	86.71	-555.5	97.90
36	SiO	17.41	-22.18	0

Para calcular a densidade de um polímero, somente os grupos actuais na unidade repetida necessitam ser considerados. A técnica primeiro obtém o volume molar da unidade repetida e depois divide então esta unidade repetida pelo peso molecular de modo a obter a densidade do polímero. Para um volume líquido saturado a uma dada temperatura, incluindo a temperatura normal de ebulição, se as constantes para o composto estiverem disponíveis em Daubert, e outros (1997), estas devem ser usados. Se estas constantes não estiverem disponíveis, mas se estiverem T_c , ω e um valor de

densidade líquido, então é a Eq. 26 que deve ser usada. Se somente as propriedades críticas e ω estão disponíveis, então a Eq. 25 deve ser usada. Se as propriedades críticas não estão disponíveis, então o método de Elbro, dado pela Eq. 34 pode ser usado para temperaturas abaixo do ponto normal de ebulição, quando os valores da contribuição do grupo estão disponíveis como na tabela 3. No ponto normal de ebulição, os métodos simples de Schroeder ou Le Bas podem ser usados com erros geralmente inferiores a 5%. Acima do ponto normal de ebulição, é possível usar valores estimados de V_b a partir destes métodos. (Poling, B., 2004)

Este método presentemente não está implementado na livreria, mas deveria ser implementado aquando da implementação de cálculos de propriedades e equações de estado aplicadas a polímeros.

Tensão Superficial (σ)

Numa série de discussões sobre o assunto, de quando o factor acêntrico poderia ser esperado ou quando descreve um composto, Pitzer (1995) focalizou a sua prioridade na tensão superficial como sendo a propriedade mais sensível para indicar quando as forças moleculares eram mais complexas do que as forças para substâncias normais. Estas ideias podem ser conjugadas numa única equação para a tensão de superficial, feita com propriedades críticas adimensionais:

$$\frac{\sigma}{T_c} \left(\frac{RT_c}{P_c} \right)^{(2/3)} = \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{(11/9)} (1.86 + 1.18\omega) \left[\frac{3.74 + 0.91\omega}{0.291 - 0.080\omega} \right]^{(2/3)} \quad \text{Eq. 35}$$

Se uma substância se desviar mais do que 5% desta equação, então parece indicar uma anormalidade significativa. (Poling, B., 2004)

Esta propriedade foi encontrada ao longo de um extensa pesquisa bibliográfica, mas não está implementada nesta biblioteca. Assim sendo, deveria ser introduzida futuramente, uma vez que para além de ser uma propriedade relativamente simples de implementar, quanto maior for a quantidade de propriedades inseridas na livreria, melhor podemos caracterizar as substâncias que queremos estudar.

Viscosidade (μ)

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade em que o fluido se movimenta. Define-se pela lei de Newton da viscosidade:

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial y} \quad \text{Eq. 36}$$

Onde a constante μ é o coeficiente de viscosidade, viscosidade ou viscosidade dinâmica.

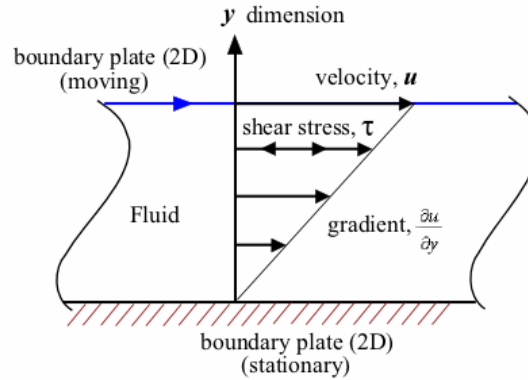


FIGURA 8 – TENSÃO DE CORTE DE UM FLUIDO ENTRE DUAS PLACAS. A FORÇA NECESSÁRIA PARA ESSA ACÇÃO É A MEDIDA DA VISCOSIDADE DO FLUIDO.

A viscosidade é a medida da resistência de um fluido à deformação causada por um torque. A viscosidade descreve a resistência interna para fluir de um fluido e deve ser pensada como a medida do atrito do fluido.

A viscosidade está relacionada com o gradiente de velocidade. A sua definição pode ser obtida da teoria cinética dos gases pela equação seguinte e tem como unidades, $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$:

$$\eta = \frac{1}{3} M \lambda \bar{c} [A] \quad \text{Eq. 37}$$

Onde $[A]$ é a concentração molar do gás e M é a sua massa molar.

A viscosidade é independente da pressão: $\lambda \propto 1/p$ e $A \propto p$ implica que $\eta \propto \bar{c}$, logo independente de p . A viscosidade de um gás aumenta com a temperatura, uma vez que as interações intermoleculares aumentam. Ou seja, as moléculas movem-se mais depressa, logo o fluxo é maior.

Um método para determinar a viscosidade baseia-se na fórmula de Poiseuille:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2) \pi r^4}{16 l \eta p_0} \quad \text{Eq. 38}$$

Onde V é o volume, p_1 e p_2 são as pressões em cada ponta do tubo de comprimento l , r é o raio e p_0 é a pressão a que o volume é medido. (Atkins, 1998)

Como a tensão superficial, também a viscosidade é uma propriedade importante para caracterizar compostos e, como tal, também deve ser implementada na biblioteca futuramente, uma vez que não está implementada.

Pressão de Vapor (Pv)

A pressão de vapor é a pressão exercida pelo vapor quando este está em equilíbrio com o líquido que lhe deu origem. A pressão de vapor é a medida da tendência de evaporação de um líquido. Quanto maior for a sua pressão de vapor, mais volátil será o líquido. É uma propriedade física que depende intimamente do valor da temperatura. Qualquer que seja a temperatura, a tendência é do líquido se vaporizar até atingir equilíbrio termodinâmico com o vapor; em termos cinéticos, esse equilíbrio manifesta-se quando a taxa de líquido vaporizado é igual à taxa de vapor condensado. Uma substância líquida entra em ebulição quando a pressão do sistema ao qual faz parte atinge a pressão de vapor dessa substância. Esse ponto recebe o nome de ponto de ebulição ou temperatura de ebulição.

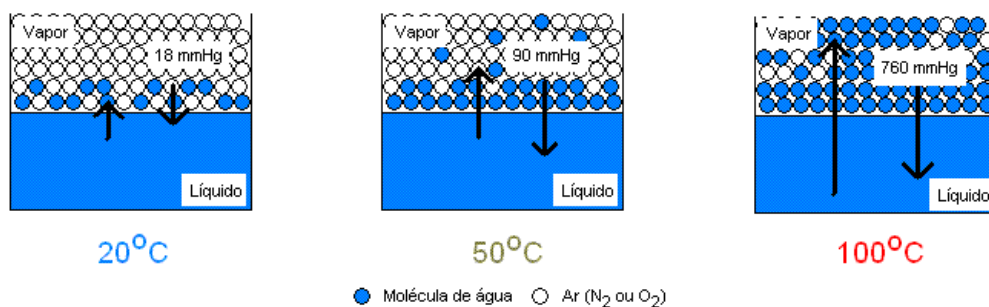


FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DA ÁGUA

Quando a temperatura atinge 100°C (temperatura de ebulição da água), a taxa de vaporização vence a taxa de condensação: ocorre assim a mudança de fase da água.

Esta propriedade pode ser determinada por vários métodos de cálculo. Nesta biblioteca estão implementados os seguintes métodos:

☒ Antoine:

$$\ln\left(\frac{P}{P_c}\right) = An_1 - \frac{An_2}{T + An_3} \quad \text{Eq. 39}$$

☑ Riedel:

$$\zeta = -35 + \frac{36}{Tb_r} + 42 \ln(Tb_r) - Tb_r^6 \quad \text{Eq. 40}$$

$$\alpha = \frac{0,315\zeta + \ln\left(\frac{Pc}{1,0135}\right)}{0,0838\zeta - \ln(Tb_r)} \quad \text{Eq. 41}$$

$$\beta = 0,0838(3,758 - \alpha) \quad \text{Eq. 42}$$

$$P^{sat} = \exp\left[\frac{36\beta}{Tr} - 35\beta + (42\beta + \alpha)\ln(Tr) - \beta Tr^6\right] Pc \quad \text{Eq. 43}$$

☑ Riedel-Planck-Miller (RPM):

$$\zeta = \frac{Tb_r \ln\left(\frac{Pc}{1,0135}\right)}{1 - Tb_r} \quad \text{Eq. 44}$$

$$\alpha = 0,4835 + 0,4605\zeta \quad \text{Eq. 45}$$

$$\beta = \frac{\frac{\zeta}{\alpha} - 1 + Tb_r}{(3 + Tb_r)(1 - Tb_r)^2} \quad \text{Eq. 46}$$

$$P^{sat} = \exp\left[\frac{-\alpha(\beta(3 + Tr)(1 - Tr)^3 - Tr^2 + 1)}{Tr}\right] Pc \quad \text{Eq. 47}$$

☑ Muller:

$$\eta = 5,37273(1 + \omega) \quad \text{Eq. 48}$$

$$\zeta = \frac{0,0134 - \ln(Pc) - \eta\left(1 - \frac{1}{Tb_r}\right)}{\ln(Tb_r) - 0,832223\left(1 - \frac{1}{Tb_r}\right)} \quad \text{Eq. 49}$$

$$P^{sat} = \exp\left[\left(\eta - 0,832223\zeta\right)\left(1 - \frac{1}{Tr}\right) + \zeta \ln(Tr)\right] Pc \quad \text{Eq. 50}$$

Destes métodos, o cálculo da derivada (dP^{sat}/dT) pelo modelo de Antoine é resolvido analiticamente, ao passo que pelos restantes três são resolvidos numericamente. (Freitas, F., Linde, L., 1989)

Temperatura Normal de Ebulição (Tb)

Para que uma molécula "escape" das forças de atracção de outras moléculas do líquido é necessário que ela adquira um "movimento" suficientemente forte para romper as forças de atracção inter moleculares. Isto ocorre quando aquecemos, ou seja, fornecemos calor ao líquido.

Este movimento é medido pela temperatura e tem um valor fixo (ponto de ebulição) para cada tipo de líquido (força de atracção própria entre suas moléculas).

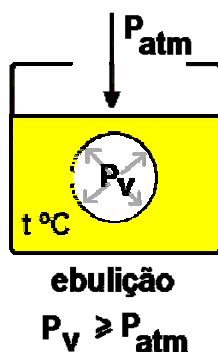


FIGURA 10 – ESQUEMA DO COMPORTAMENTO DAS MOLECULAS PARA ATINGIREM O PONTO DE EBULIÇÃO

A pressão atmosférica oferece resistência à saída das moléculas para a forma gasosa. Portanto, quanto maior a pressão atmosférica sobre o líquido, maior o calor (e a temperatura) necessário para "libertar" as moléculas. Quando as moléculas são aquecidas até este novo valor reúnem-se numa bolha de vapor que cresce e sai da fase líquida quando sua pressão (P_v) for igual ou superior à pressão externa (P_{atm}). Quanto maior a altitude do local, menor a pressão e, portanto, menor a temperatura necessária para a ebulição.

Para determinar a temperatura de ebulição, podemos utilizar também os quatro modelos enunciados para a pressão de vapor, uma vez que estão implementados na livraria. Utilizando o modelo de Antoine, tira-se a temperatura de ebulição directamente da expressão (equação 39). Utilizando os restantes três modelos, temos de usar um método iterativo, que consiste em calcular três pressões de vapor a três temperaturas distintas, ajustar os pontos com uma equação (tipo Antoine) e, determinar a temperatura a partir desta equação. Este processo iterativo repete-se até que não haja variação significativa dos valores da temperatura.

Composição da mistura (X)

Uma mistura é definida como uma substância impura feita de dois ou mais tipos de elementos (átomos) ou compostos ou ambos mecanicamente misturados em qualquer proporção, e que pode ser subdividida em substâncias mais simples através de meios físicos (mecânicos).

Os constituintes de uma mistura retêm suas propriedades originais. Uma mistura homogênea é aquela em que os seus constituintes estão uniformemente misturados através da mistura e as suas propriedades e composição são as mesmas ao longo de toda a mistura. Uma

mistura heterogénea é aquela em que os seus constituintes não estão uniformemente misturados através da mistura e as suas propriedades e composição não são as mesmas ao longo da mistura.

A composição da mistura é determinada no Package MixtureStream, onde se cria uma ou várias correntes com um ou mais componentes, como podemos ver na figura:

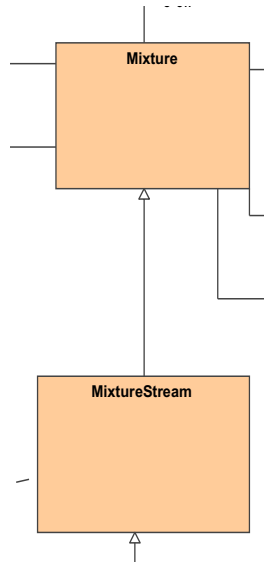


FIGURA 11 – PARTE DO DIAGRAMA DE BLOCOS DA FIGURA 2

A composição típica é especificada por propriedades fraccionais do peso, como é o caso da fracção molar, da fracção mássica ou da fracção de volume superficial (equações 51, 52 e 53, respectivamente).

$$y_i = \frac{N_i}{N_m} \quad \text{Eq. 51}$$

$$w_i = \frac{y_i M_i}{M_m} \quad \text{Eq. 52}$$

$$\phi_i = \frac{y_i V_i^0}{V_m^0} \quad \text{Eq. 53}$$

onde N_i é o nº de moles do componente i , M_i é o peso molecular do componente i , and V_i^0 é o volume molar do componente puro i . Os denominadores são dados pelas equações 54, 55 e 56, respectivamente:

$$N_m = \sum_{i=1}^n N_i \quad \text{Eq. 54}$$

$$M_m = \sum_{i=1}^n y_i M_i \quad \text{Eq. 55}$$

$$V_m^0 = \sum_{i=1}^n y_i V_i^0 \quad \text{Eq. 56}$$

Entalpia (H)

A entalpia é a grandeza física relacionada ao total de energia interna de um sistema por determinada quantidade de substância. A unidade, no Sistema Internacional de Unidades, para a entalpia é o Joule por mole. A entalpia pode ser definida pela função de estado introduzida por Josiah Willard Gibbs:

$$H = U + PV \quad \text{Eq. 57}$$

onde, U é a energia interna do sistema e PV é o produto entre a pressão e o volume sendo que esse produto resulta da forma algébrica do trabalho de expansão ($W=F.d.\cos\alpha \Rightarrow W=P.A.d \Rightarrow W=P.V$) e não está relacionado com a presença de produto PV na lei dos gases ideais.

A entalpia residual foi definida como a diferença entre a função ideal e a função real, à mesma pressão, temperatura e composição:

$$H^{res} = H^{real} - H^{ideal} \quad \text{Eq. 58}$$

A derivada parcial do logaritmo da fugacidade em ordem à temperatura, a pressão constante, para o componente puro $(d \ln f^0 / dT)_P$, encontra-se também implementada nesta livreria e, é dada por:

$$\left(\frac{\partial \ln f^0}{\partial T} \right)_P = \frac{H^{res}}{RT^2} \quad \text{Eq. 59}$$

Para o cálculo da entalpia residual de líquidos usou-se a suposição que a variação da entropia com a pressão de um líquido é muito pequena. Assim sendo, implementou-se a seguinte equação para determinar a entalpia residual de líquidos.

$$H_L^{res} = \sum_{i=1}^n x_i \left[H_i^{res} + \Delta H_{gf,i} + \int_{P_i^{sat}}^P v_i dP \right] + \Delta H^{Excesso} \quad \text{Eq. 60}$$

Entropia (S)

No início da década de 1850, Rudolf Clausius descreveu o conceito de energia desperdiçada em termos de diferenciais. A ideia surgiu no seguimento de uma função criada por Clausius a partir de um processo cíclico reversível. Em todo processo reversível o integral da curva de $\frac{\partial Q}{T}$ só depende dos estados inicial e final, independente do caminho seguido.

Portanto, existe uma função de estado do sistema, $S = f(P, V, T)$, chamada de entropia, cuja variação em um processo reversível entre os estados inicial e final é:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{\partial Q}{T} \quad \text{Eq. 61}$$

sendo Q reversível

A entropia, em sua forma clássica é dada por:

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \quad \text{Eq. 62}$$

desde que o calor seja trocado de forma reversível ou, quando o processo é isotérmico:

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T} \quad \text{Eq. 63}$$

onde S é a entropia, $Q_{1 \rightarrow 2}$ a quantidade de calor trocado e T a temperatura em Kelvin.

O significado desta equação pode ser descrito, em linguagem corrente, da seguinte forma:

- Quando um sistema termodinâmico passa do estado 1 ao estado 2, a variação da sua entropia é igual à variação da quantidade de calor reversível dividido pela temperatura.

Esta grandeza permite definir a Segunda Lei da Termodinâmica. Assim, um processo tende a dar-se de forma espontânea num único sentido. Por esses motivos, a entropia também é

chamada de flecha do tempo. A unidade de entropia no SI é designada por J/K. Outra maneira de expressar a segunda lei é:

- A entropia de um sistema isolado nunca decresce.

Como a entropia está relacionada ao número de configurações de mesma energia que um dado sistema pode possuir, podemos valer-nos do conceito subjectivo de desordem para facilitar a compreensão da segunda lei (embora entropia não seja essencialmente desordem). Ou seja, a segunda lei afirma, “grosso” modo, que a desordem de um sistema isolado só pode crescer ou permanecer igual.

A entropia residual, analogamente á entalpia, foi definida como a diferença entra a função ideal e a função real, á mesma pressão, temperatura e composição:

$$S^{res} = S^{real} - S^{ideal} \quad \text{Eq. 64}$$

Para o cálculo da entropia residual de líquidos devem-se eliminar as contribuições que provêm do cálculo da entropia ideal, assim como da mistura ideal e do efeito da pressão. Assim sendo, implementou-se a seguinte equação para determinar a entropia residual de líquidos.

$$S_L^{res} = \sum_{i=1}^n x_i \left[S_i^{res} - R \ln \frac{P_i^{sat}}{P} + \frac{\Delta H_{gf,i}}{T} \right] + \Delta S^{Excesso} \quad \text{Eq. 65}$$

Energia Livre de Gibbs (G)

Em Termodinâmica, a energia livre de Gibbs é um potencial termodinâmico que mede o trabalho “útil” que se obtém num sistema isotérmico e isobárico. Quando um sistema se desenvolve de um estado bem definido para outro estado bem definido, a energia livre de Gibbs (ΔG) é igual ao trabalho trocado entre o sistema e o meio envolvente menos o trabalho das forças de pressão durante uma transformação reversível do mesmo estado inicial para o mesmo estado final. A energia livre foi desenvolvida na década de 1870 pelo físico e matemático Willard Gibbs. A energia de Gibbs em sistemas fechados é definida como:

$$G = H - TS \quad \text{Eq. 66}$$

Em unidades SI, G é definido em joules, H (entalpia) também em joules, T (temperatura) em Kelvin, S (entropia) em joules por Kelvin, V (volume) em metros cúbicos e P (pressão) em Pascal. Cada quantidade nas equações pode ser dividida pela quantidade de material (mol) para

formar a energia de Gibbs molar. A energia de Gibbs pode ser um factor determinante no cálculo de outras grandezas, como a constante de equilíbrio de uma reacção reversível.

Coeficiente de Fugacidade (ϕ) e Funções de Partida

O coeficiente de fugacidade, ϕ , define-se através da relação $RT \ln \phi = G - G^{\text{gás ideal}}$. O desvio da unidade de ϕ representa uma medida do desvio do fluido relativamente ao comportamento do gás ideal. No caso especial de $\phi^{\text{liq}} = \phi^{\text{vap}}$, as fases de líquido e vapor estarão em equilíbrio. Assim é possível prever as pressões de vapor saturado: especifica-se a T de interesse e faz-se variar P até $\phi^{\text{liq}} = \phi^{\text{vap}}$. Alternativamente, os pontos de ebulição podem ser previstos especificando a P de interesse e fazendo variar a T até se obter a condição do coeficiente de fugacidade.

A função de entalpia de partida define-se como $H^{\text{dep}} = H - H^{\text{ideal gas}}$. As unidades do cálculo da H^{dep} são J/mol. A função de entropia de partida define-se como $S^{\text{dep}} = S - S^{\text{ideal gas}}$. As unidades do cálculo da S^{dep} são J/molK. As funções de partida são úteis por permitirem facilmente o cálculo das variações de entalpia e de entropia dos fluidos reais. Por exemplo:

$$\Delta H(T_1, P_1 \rightarrow T_2, P_2) = \Delta H^{\text{ideal gas}}(T_1, P_1 \rightarrow T_2, P_2) + H^{\text{dep}}(T_2, P_2) - H^{\text{dep}}(T_1, P_1).$$

Expressões para ϕ , H^{dep} e S^{dep} como função do factor de compressibilidade Z podem ser obtidos da seguinte forma. Primeiro, a equação de estado de terceiro grau é escrita na forma $Z = f(\rho)$, onde ρ é a densidade molar ($1/V$). Esta é depois substituída pelos integrais (Eqs. 67, 68, 69):

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP = \int_0^{\rho} (Z - 1) \frac{d\rho}{\rho} + (Z - 1) - \ln Z \quad \text{Eq. 67}$$

$$H^{\text{dep}} = \int_0^P \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP = RT \left\{ \int_0^{\rho} \left[-T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} + (Z - 1) \right] \right\} \quad \text{Eq. 68}$$

$$S^{\text{dep}} = \int_0^P \left(- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{R}{P} \right) dP = R \left\{ \int_0^{\rho} \left[-T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho - (Z - 1) \right] \frac{d\rho}{\rho} + \ln Z \right\} \quad \text{Eq. 69}$$

É conveniente usar como variável ρ em vez da P , uma vez que permite facilmente a obtenção de expressões analíticas para as equações de estado de terceiro grau.

Resumindo, podemos dizer que com as equações 67, 68 e 69, temos uma formulação fi-fi para o equilíbrio líquido-vapor. Por outro lado, com as equações 59, 60 e 65, temos uma

formulação gama-fi para o equilíbrio líquido-vapor, que está presentemente implementada nesta biblioteca como já referido anteriormente.

No limite, á pressão zero ou volume infinito, todos os modelos devem dar zero para as funções de partida. Na região crítica, somente as equações que têm um comportamento não clássico podem ser satisfatórias. As diferenças preliminares entre as várias formulações, são a complexidade e qualidade computacionais, dos resultados a altas pressões, para líquidos, para substâncias polares, para substâncias associadas e para polímeros. As expressões mais desejáveis das equações de estado são aquelas que dão o comportamento de PVT e todos os valores das propriedades restantes para vapores e líquidos de componentes puros e de misturas, de modo a serem simples, computacionalmente. Naturalmente, nem todos estes limites podem ser satisfeitos simultaneamente, decidindo-se o modelo a usar, que requer o julgamento e a optimização entre as possibilidades.

Correntes e Equilíbrio

Equilíbrio Vapor-Líquido para Misturas Binárias

Para uma substância pura, há apenas um grau de liberdade. Por exemplo, ao especificar a pressão define-se a temperatura a que o vapor e o líquido coexistem. Assim para uma substância pura o ponto de ebulição está bem definido a uma dada pressão. Para as misturas a situação é diferente. Primeiro, a composição do vapor não será normalmente a mesma que a do líquido. O vapor é normalmente o componente mais volátil. Segundo, já não ocorre apenas um ponto de ebulição a uma dada pressão. Em vez disso, a temperatura a que o líquido começa a vaporizar vai depender da sua composição.

Assim é necessário considerar:

- **Temperatura de ebulição:** temperatura a que se começam a formar bolhas de vapor quando se aquece uma mistura de líquidos. A pressão e composição da fase líquida precisam de ser especificadas.
- **Pressão de ebulição:** pressão a que se começam a formar bolhas de vapor quando se reduz a pressão uma mistura de líquidos. A temperatura e composição da fase líquida precisam de ser especificadas.
- **Temperatura de ponto de orvalho:** é a temperatura a que se começam a formar gotas de líquido que uma mistura de vapores é arrefecida. A pressão e composição da fase de vapor precisam de ser especificadas.
- **Pressão de ponto de orvalho:** é a pressão a que se começam a formar gotas de líquido que uma mistura de vapores é pressurizada. A temperatura e composição da fase de vapor precisam de ser especificadas.

Estes quatro pontos estão implementados como BubbleT, BubbleP, DewT e DewP, respectivamente, na livreria e, podem ser encontrados no Javadoc que se encontra no CD em anexo, na classe MixtureStream. Assim, esta biblioteca tem implementadas as rotinas necessárias, para a sua utilização para a resolução de problemas de equilíbrio líquido-vapor de misturas.

Para calcular a fase líquida de um equilíbrio líquido-vapor, é comum utilizar dois tipos de métodos. No primeiro método, são usados os coeficientes de fugacidade para todos os componentes em fase de vapor, e os coeficientes de actividade para todos os componentes em

fase líquida. No segundo método usam-se os coeficientes de fugacidade para todos os componentes em todas as fases fluidas. Encontram-se coeficientes de fugacidade numa equação de estado, e os coeficientes de actividade em modelos energia de Gibbs em excesso molar. Cada método apresenta vantagens e desvantagens.

No primeiro método, também conhecido como formulação fi-fi para equilíbrios líquido-vapor, para cada componente i, a equação essencial de equilíbrio é:

$$y_i \phi_i^V P = x_i \gamma_i f_i^0 \quad \text{Eq. 70}$$

Onde x e y são as fracções molares nas fases de vapor e líquida respectivamente, P é a pressão total, ϕ^V é o coeficiente de fugacidade da fase de vapor, e γ é o coeficiente de actividade da fase líquida. A fugacidade de referência da fase líquida f^0 é tipicamente a pressão de vapor do líquido puro à temperatura do sistema com pequenas correcções para fases de vapor de fluidos puros não ideais, e para o efeito da pressão total (factor de correcção de Poynting – ver equação 12).

Para o equilíbrio líquido-líquido, onde o mesmo estado é usado em todas as fases, tem-se:

$$(x_i \gamma_i)' = (x_i \gamma_i)'' \quad \text{Eq. 71}$$

Onde ' e '' se refere às duas fases líquidas respectivamente.

No segundo método, também conhecido como formulação gama-fi para equilíbrios líquido-vapor, para todos os componentes i, a equação de equilíbrio essencial é:

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad \text{Eq. 72}$$

Para o equilíbrio vapor-líquido, ou:

$$(x_i \phi_i^L)' = (x_i \phi_i^L)'' \quad \text{Eq. 73}$$

Para o equilíbrio líquido-líquido. O índices V e L referem-se às fases de vapor e líquida respectivamente, enquanto ' e '' se referem às duas fases líquidas. Antes dos computadores se tornarem ferramentas de uso vulgar, o cálculo do equilíbrio termodinâmico era proibitivo se ambas as fases fossem descritas por equações de estado. Para misturas de duas fases líquidas, era preferível utilizar os modelos com coeficientes de actividade (tipicamente as equações de Margules e van Laar). Contudo, uma aplicação pioneira do segundo método foi apresentada por Benedict e tal. (1942), em que a equação de estado Benedict-Webb-Rubin (BWR) permitiu as bases para correlações de líquido-vapor a alta pressão de misturas de parafina. (Poling, B., 2004)

Ponto FLASH

O enquadramento do problema do cálculo FLASH em engenharia em termos das variáveis pressão, temperatura e composição das fases em equilíbrio pode compreender-se observando o esquema seguidamente apresentado.

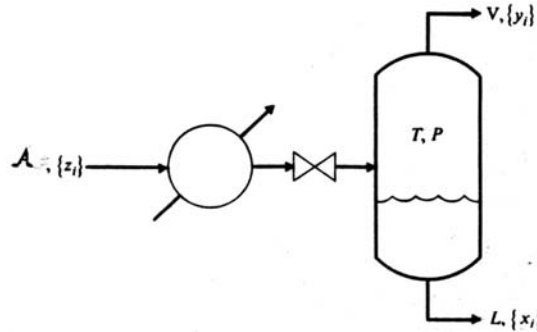


FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CÁLCULO FLASH

Uma corrente A , de alimentação, formada por N componentes, dá entrada num separador líquido-gás, que opera às condições P e T . A composição da corrente de alimentação é dada pela fracção molar z_i de cada um dos componentes designados por $\{z_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$. No separador atinge-se o estado de equilíbrio à pressão P e à temperatura T , sendo a composição do líquido $\{x_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$ e a do vapor $\{y_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$. Designemos por L e por V as quantidades de líquido e de vapor formados nestas condições. Num cálculo FLASH comum são conhecidos o caudal A , $\{z_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N$), P e T e as incógnitas são V (ou L), $\{x_i\}$, ($i = 1, 2, \dots, N$) e $\{y_i\}$, ($i = 1, 2, \dots, N$).

O procedimento que se deve adoptar para um cálculo Flash Isotérmico, quando o valor de K é independente da composição, é o de Rachford-Rice. Este procedimento segue os seguintes passos:

$$1. \quad T_L = T_V \quad \text{Eq. 74}$$

$$2. \quad P_L = P_V \quad \text{Eq. 75}$$

$$3. \quad \text{Solve: } f\{\psi\} = \sum_{i=1}^C \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \psi(K_i - 1)} = 0 \quad \text{Eq. 76}$$

$$\text{Para } \psi = \frac{V}{F}, \text{ onde } K_i = K_i\{T_V, P_V\}$$

$$4. \quad V = \psi F \quad \text{Eq. 77}$$

$$5. \quad x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} \quad \text{Eq. 78}$$

$$6. \quad y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \psi(K_i - 1)} = x_i K_i \quad \text{Eq. 79}$$

$$7. \quad L = F - V \quad \text{Eq. 80}$$

$$8. \quad Q = h_V V + h_L L - h_F F \quad \text{Eq. 81}$$

Podemos considerar os seguintes casos:

- ☒ T_V, P_V – Flash Isotérmico
- ☒ $\psi = 0, P_L$ – Temperatura do Ponto de Ebulição
- ☒ $\psi = 1, P_V$ – Temperatura do Ponto de Orvalho
- ☒ $\psi = 0, T_L$ – Pressão do Ponto de Ebulição
- ☒ $\psi = 0, T_V$ – Pressão do Ponto de Orvalho
- ☒ $Q = 0, P_V$ – Flash Adiabático
- ☒ Q, P_V – Flash Não Adiabático
- ☒ ψ, P_V – Gás Sobreaquecido (a mistura está acima do ponto de orvalho) ou Líquido Sobrearrefecido (a mistura está abaixo do ponto de ebulição), consoante $f(\psi = 1) < 0$ ou $f(\psi = 0) > 0$, respectivamente. (Seader, J., 1998)

Esta biblioteca consegue fazer cálculo flash do equilíbrio vapor-líquido isotérmico. A temperatura, a pressão e a composição da alimentação de um tanque são especificadas. Depois a livraria calcula as composições da fase de vapor e da fase líquida (se estes coexistirem), e permite obter a fracção de líquido presente no equilíbrio.

Balanço de Massa (B.M.)

Um dos princípios fundamentais da engenharia é o balanço de massa ou balanço material. Os balanços de massa são usados para fundamentar quantitativamente, eficiências,

rendimentos, dimensionamento de instalações e de equipamentos, etc., e baseia-se no princípio de conservação de massa, ou seja, para relacionar as quantidades de material envolvido num processo químico é necessário realizar um balanço das massas totais envolvidas e um balanço das massas de cada componente envolvido no processo. Note-se que o balanço de massa efectuado a um componente está directamente dependente dos balanços efectuados aos restantes componentes envolvidos no processo.

O balanço de massa é dependente das quantidades de vapor, líquido e sólido presentes, que por sua vez são determinados pela grandeza termodinâmica denominada fugacidade.

O balanço, da grandeza em relação à fronteira definida é dado por:

$$\{e\} - \{s\} + \{g\} - \{c\} = \{a\} \quad \text{Eq. 82}$$

onde, e - quantidade da grandeza que entra através da fronteira do sistema

s - quantidade da grandeza que sai através da fronteira do sistema

g - quantidade da grandeza gerada no interior do sistema

c - quantidade da grandeza consumida no interior do sistema

a - quantidade da grandeza acumulada no interior do sistema

Nos balanços de massa a grandeza envolvida está relacionada com a quantidade de matéria. Os balanços de massa podem ser efectuados em termos globais ou por componente. Quando baseados nos componentes eles podem ser representados em termos de substâncias (moléculas) ou de átomos.

Note-se que os termos que representam a geração ou o consumo de massa no interior do sistema são, por definição, nulos quando se trabalha em termos globais. Na ausência de reacções nucleares, estes termos também são nulos em balanços atómicos.

Balanço Energético (B.E.)

O balanço energético é utilizado para quantificar a energia consumida ou produzida por um sistema. Os modelos matemáticos utilizados para determinar os balanços energéticos recorrem a equações diferenciais para projectar e analisar sistemas reais. O cálculo do balanço energético é muito semelhante ao cálculo do balanço de massa. Contudo há ainda algumas diferenças:

- um sistema pode ser fechado em termos mássicos, porém ser um sistema aberto em termos energéticos,
- enquanto que é possível ter mais do que um balanço de massa por sistema, só pode existir um balanço energético, mas note-se, que podemos subdividir um sistema de diversas formas e, considerar cada um deles como independente e, atribuir-lhes um balanço energético.

Se o balanço é calculado para a energia total, o balanço energético resulta em:

$$\{e\} = \{s\} + \{a\} \quad \text{Eq. 83}$$

Esta equação não contempla a energia gerada ou consumida no interior do sistema, uma vez que se assume a energia é convertida noutras formas de energia.

Um exemplo de balanço de energia é o balanço das entalpias das correntes presentes no processo. Essas grandezas são obtidas através da termodinâmica do sistema. Propriedades necessárias para o balanço de quantidade de movimento, como por exemplo a perda de carga, são dependentes da densidade do fluido em questão, sendo tal propriedade, também, apontada pela termodinâmica.

Tanto, os balanços de massa como os de energia podem ser efectuados nesta biblioteca, pois as equações base para estes cálculos estão implementadas na livreria. Para efectuarmos estes balanços (massa e energia), temos de recorrer á classe `MixtureStream`, pois se formos ao Javadoc ver o que contém esta classe, podemos verificar que encontramos as equações necessárias para estas determinações.

Funções de partida para gases e misturas de gases

Para hidrocarbonetos e misturas de gases de hidrocarbonetos (gases leves, tais como o N_2 , o CO_2 , e o H_2S) é recomendada a equação de Soave, de Peng-Robinson, ou de Lee-Kesler. As equações de estado cúbicas foram escolhidas frequentemente como as formulações óptimas porque a precisão é a adequada e a solução analítica para as densidades das fases não é demasiado exigente. Marruffo e Stein (1991) usaram a equação de estado de Soave (1972) com os parâmetros binários independentes da temperatura para descrever as propriedades térmicas das misturas $\text{CF}_4\text{-CHF}_3$ e $\text{N}_2\text{-CF}_4\text{-CHF}_3$. Entretanto, uma previsão mais exacta pode ser obtida somente através da correlação directa dos dados experimentais, de equações de estado não analíticas, e, para líquidos. A altas pressões, a correlação de Breedveld e Prausnitz (1973) pode ser usada. Ao seleccionar uma equação de estado cúbica para propriedades de PVT, deve-se em primeiro lugar avaliar que erros se aceitarão para as substâncias e que condições têm interesse, assim como o esforço necessário para obter os valores dos parâmetros que não estivessem disponíveis na literatura. Às vezes isto exige um maior esforço do que implementar um modelo mais complexo e mais exacto, tal como uma formulação não analítica. Nenhum modelo duma equação de estado deve extrapolar valores de propriedades fora da escala da temperatura e da pressão para que foi testado. Agora há modelos cúbicos e novas EoS que podem ser usados para fazer uma previsão com confiança do comportamento PVT de moléculas polares. As substâncias complexas que requerem mais de três parâmetros, quando são obtidas

a partir das suas propriedades críticas, dos volumes de líquido e das pressões de vapor medidos, podem-se agora obter bons resultados. Todos os modelos dão resultados equivalentes e fiáveis para vapores saturados à excepção das substâncias de dimerização. Para substâncias associadas e para substâncias polares, usa-se um método baseado em quatro ou mais parâmetros.

Foi comum aos autores das correlações do Princípio dos Estados Correspondentes (PEC) que os gráficos, tabelas e/ou equações para Z , $H^d/RT^*=(H^{ig}-H)/RT^*$ (ou $(H^{ig}-H)/T^*$ com dimensões), $S^d/R=(S^{ig}-S)/R$ (ou $(S^{ig}-S)$ com dimensões), e $\ln(f/P)$ em termos de temperatura reduzida, o T/T^* , e a pressão, o P/P^* e as outras características. Todos podem ser convenientemente usados quando o PEC é aplicável. Uma formulação típica equivalente é a demonstrada na equação seguinte:

$$\frac{H^d}{RT_c} = \frac{H^{ig} - H}{RT_c} = \left(\frac{H^{ig} - H}{RT_c} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{H^{ig} - H}{RT_c} \right)^{(1)} \quad \text{Eq. 84}$$

onde as tabelas ou os gráficos dos valores $((H^{ig}-H)/RT_c)^{(0)}$ e $((H^{ig}-H)/RT_c)^{(1)}$ são dados para valores específicos de $Tr=T/T_c$ e de $Pr=P/P_c$. Todas as oportunidades e limitações do PEC expressado para propriedades volumétricas aplicam-se para obter funções de partida. Também, todas as regras de mistura para o PEC aplicam-se às funções de partida de misturas.

Equilíbrio Químico

Um equilíbrio químico é a situação em que a proporção entre as quantidades de reagentes e produtos em uma reacção química se mantém constante ao longo do tempo.

Uma vez atingido o equilíbrio, a proporção entre os reagentes e os produtos não é necessariamente de 1:1 (lê-se *um para um*). Dada a reacção genérica:



onde A , B , Y e Z representam as espécies químicas envolvidas e a , b , y e z os seus respectivos coeficientes estequiométricos. A fórmula que descreve a proporção no equilíbrio entre as espécies envolvidas é:

$$K_c = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b} \quad \text{Eq 44}$$

Os parêntesis rectos representam o valor da concentração (normalmente em mol/L) da espécie que está simbolizada dentro dele ($[A]$ = concentração da espécie A, e assim por diante). K_c é uma grandeza chamada de *constante de equilíbrio* da reacção. Cada reacção de equilíbrio possui a sua constante, a qual sempre possui o mesmo valor para uma mesma temperatura. De um modo geral, a constante de equilíbrio de uma reacção qualquer é calculada dividindo-se a multiplicação das concentrações dos produtos (cada uma elevada ao seu respectivo coeficiente estequiométrico) pela multiplicação das concentrações dos reagentes (cada uma elevada ao seu relativo coeficiente estequiométrico).

No equilíbrio a velocidade tanto da reacção inversa quanto a da directa são iguais. Por sua vez, a velocidade de uma reacção depende de uma outra constante chamada de *constante de velocidade* (simbolizada aqui por k); e é possível encontrar uma relação entre as constantes de velocidade das reacções directa e indirecta, e a constante de equilíbrio.

Na expressão da constante de equilíbrio temos as concentrações das espécies envolvidas. A concentração pode ser calculada dividindo-se o número de moles da substância pelo volume que ela ocupa. O número de moles representa a quantidade de matéria e, por isso, ele é proporcional a massa; assim o número de moles, dividido pelo volume é proporcional à massa dividida pelo volume.

Avanço da Reacção

A quantidade que descreve o progresso de uma reacção química é igual ao número de transformações químicas, como indicado pela equação da reacção a nível molecular, dividido pela constante de Avogadro. A esta variação designamos avanço da reacção e é dado por: $d\xi = dn_B/\nu_B$, onde ν_B é o número estequiométrico de cada entidade B de uma reacção (reagente ou produto) e dn_B é a quantidade molar correspondente.

A variável ξ descreve em termos gerais a composição molecular / organização. Num sistema fechado a T e P constantes existe uma composição / organização, ξ^{eq} , que corresponde à energia livre de Gibbs mínima, onde a afinidade para mudanças espontâneas é zero. Em termos gerais, existe um avanço da reacção ξ , que é função de uma determinada afinidade, A, a uma T e P definidas. Pode-se então, expressar ξ , como uma variável dependente definida pelas variáveis independentes T, P e A:

$$\xi = \xi [T, P, A] \quad \text{Eq. NN}$$

A derivada desta função assume a seguinte configuração:

$$d\xi = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p,A} .dT + \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T,A} .dp + \left(\frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_{T,p} .dA \quad \text{Eq. BB}$$

À medida que a reacção avança, ξ aumenta. A determinado momento da reacção t , a velocidade da reacção é igual da $d\xi/dt$.

O equilíbrio químico é atingido quando:

- a afinidade para uma reacção espontânea $A=0$
- a velocidade da reacção $d\xi/dt=0$

O equilíbrio químico é aqui referenciado, porque apesar de não estar actualmente inserido na livreria, seria de relevante interesse a sua futura implementação, pois permitia a esta biblioteca efectuar um outro grupo de exercícios que contemplam as reacções químicas e, consequentemente o seu equilíbrio e o seu avanço da reacção.

Exemplos de Aplicações da Livraria

Na Tabela abaixo apresentada, podemos ver quais das propriedades existentes estão implementadas e as que futuramente poderão ser implementadas.

Tabela 4 – Propriedades Implementadas na Livraria Thermolib

PROPRIEDADES	IMPLEMENTADO NA LIVRARIA	PARA IMPLEMENTAR NO FUTURO
Viscosidade		<input checked="" type="checkbox"/>
Pressão de Vapor	<input checked="" type="checkbox"/>	
Dados Críticos	<input checked="" type="checkbox"/>	
Ponto Triplo		<input checked="" type="checkbox"/>
Viscosidade cinemática		<input checked="" type="checkbox"/>
Densidade	<input checked="" type="checkbox"/>	
Ponto Fusão		<input checked="" type="checkbox"/>
Capacidade Calorífica Molar	<input checked="" type="checkbox"/>	
Coefficiente Virial		<input checked="" type="checkbox"/>
Calor de Vaporização		<input checked="" type="checkbox"/>
Calor de fusão		<input checked="" type="checkbox"/>
Condutividade Térmica		<input checked="" type="checkbox"/>
Tensão Superficial		<input checked="" type="checkbox"/>
Entropia	<input checked="" type="checkbox"/>	
Calor normal de Combustão		<input checked="" type="checkbox"/>
Calor normal de Formação	<input checked="" type="checkbox"/>	
Entalpia	<input checked="" type="checkbox"/>	
Entalpia de Formação	<input checked="" type="checkbox"/>	
Energia Gibbs de Formação	<input checked="" type="checkbox"/>	
Energia Gibbs	<input checked="" type="checkbox"/>	
Momento Dipolar		<input checked="" type="checkbox"/>
Compressibilidade (isotérmica)		<input checked="" type="checkbox"/>
Capacidade Calorífica Molar	<input checked="" type="checkbox"/>	
Capacidade Calorífica Mássica	<input checked="" type="checkbox"/>	
Capacidade Calorífica Gás Ideal	<input checked="" type="checkbox"/>	
Constante Dielétrica		<input checked="" type="checkbox"/>
Coefficiente de Difusão		<input checked="" type="checkbox"/>
Ponto Flash	<input checked="" type="checkbox"/>	
Factor Acêntrico	<input checked="" type="checkbox"/>	
Temperatura de Ebulição	<input checked="" type="checkbox"/>	
Entalpia de Sublimação		<input checked="" type="checkbox"/>
Entropia de Transição		<input checked="" type="checkbox"/>
Entropia de Formação	<input checked="" type="checkbox"/>	
Entropia	<input checked="" type="checkbox"/>	
Coefficiente de Expansão Térmica		<input checked="" type="checkbox"/>

Base de Dados e Componente Puro

Nesta aplicação, damos uma breve noção de como utilizar a livreria a partir do MATLAB. Aqui o MATLAB é usado para determinar parâmetros, como a Pressão de Vapor e a Temperatura de Ebulição a partir de chamadas a objectos criados em Java na biblioteca Thermolib.

Para isto, inicialmente é necessário chamar a livreria feita em Java no MATLAB. Para isso, procede-se do seguinte modo (Figura 13):

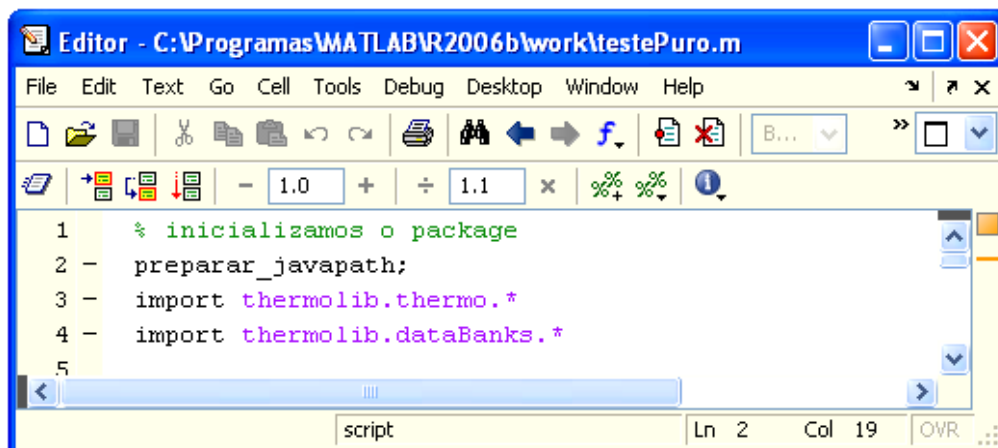


FIGURA 13 – INICIALIZAÇÃO DO PACKAGE

onde se importa a livreria e a sua base de dados. De seguida, carrega-se a base de dados no MATLAB, de modo a poder usar todos os dados nela incluída. Assim, chama-se a rotina, como nos mostra a Figura 14:

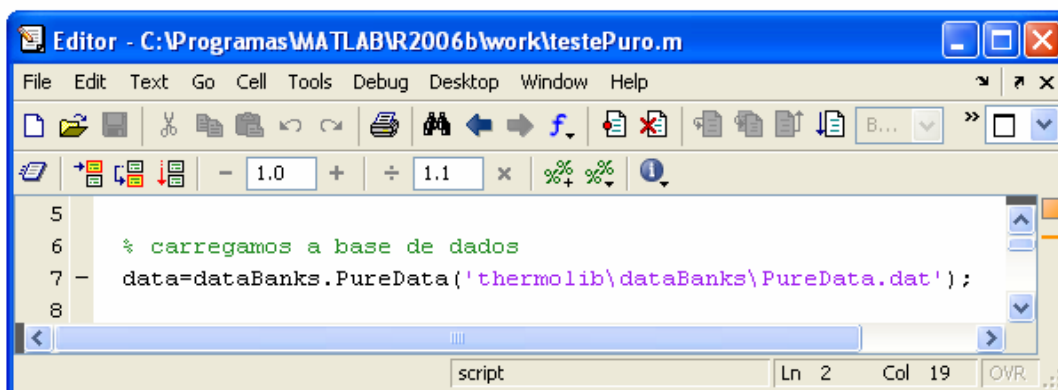


FIGURA 14 – CARREGAR A BASE DE DADOS

No exemplo aqui demonstrado foi seleccionado o componente puro Propano. Começa-se por criar uma corrente para ele, chamando-se da base de dados o componente puro escolhido. Este procedimento vem representado na Figura 15:

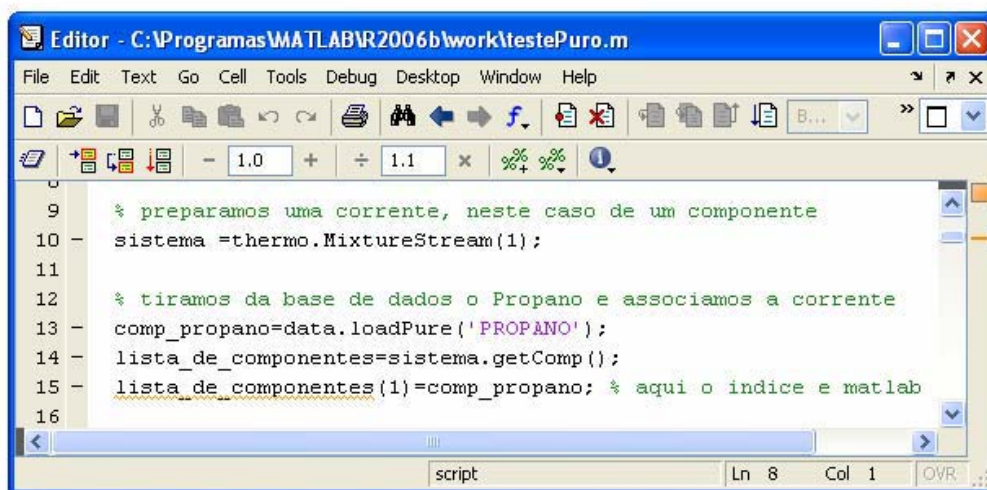


FIGURA 15 – CRIAÇÃO E ASSOCIAÇÃO DE UM COMPONENTE PURO A PARTIR DA BASE DE DADOS

O programa fica assim preparado para iniciar os cálculos pretendidos com o componente puro seleccionado. A Figura 16, mostra como escolher o(s) modelo(s) a utilizar, assim como, as condições a operar.

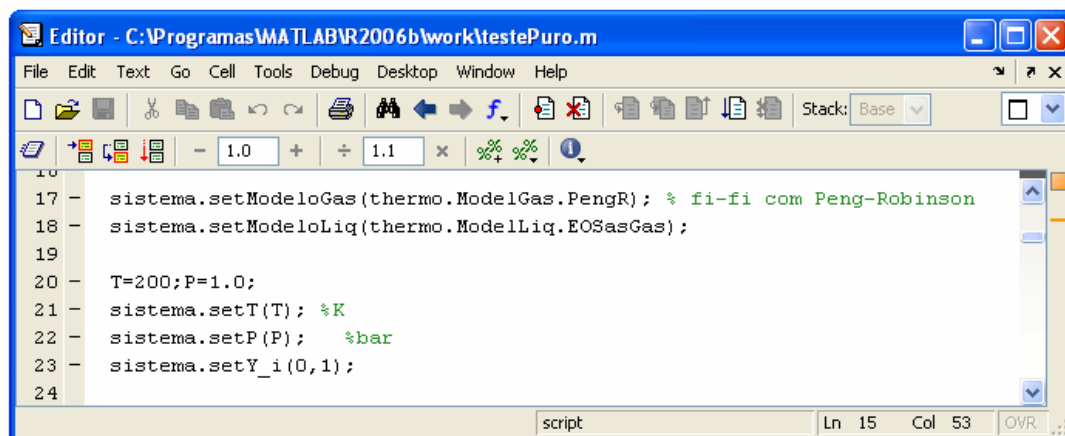


FIGURA 16 – DEFINIÇÃO DO MODELO PARA GÁS E LÍQUIDO, TEMPERATURA INICIAL DE 200°C E PRESSÃO INICIAL DE 1 BAR

A rotina para fazer o cálculo do factor de compressibilidade (Z) e do volume molar específico (V_m) é apresentada na Figura 17. Na Figura 18 é mostrado o *display* no Matlab.

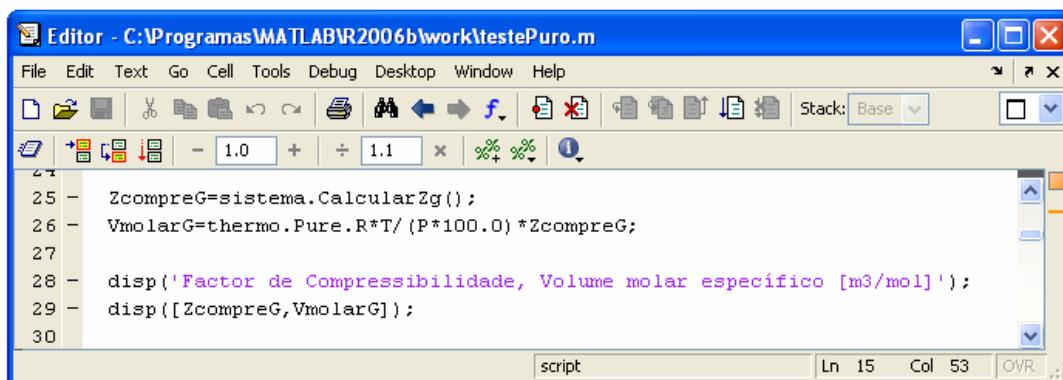


FIGURA 17 – ROTINA DO CÁLCULO DE Z E VM

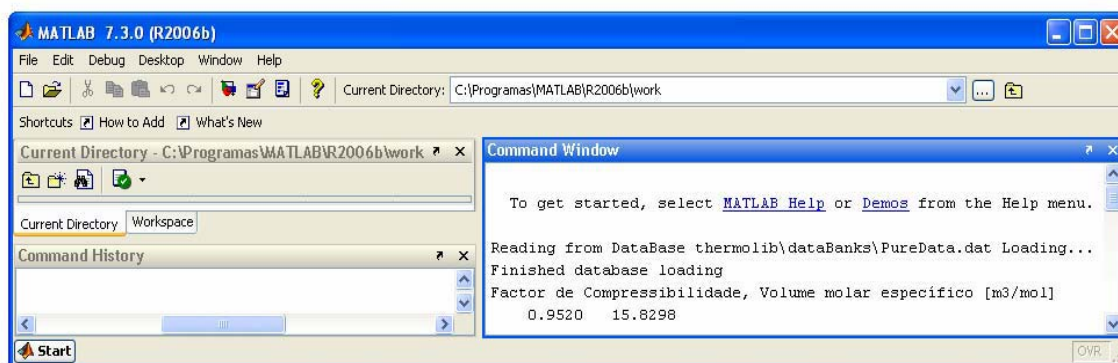


FIGURA 18 – DISPLAY NO MATLAB DO COMANDO EFECTUADO NA FIGURA 9

De seguida, é calculada a pressão de vapor do Propano, que é uma das importantes propriedades do componente puro. Nas figuras seguintes (Figura 19 e Figura 20), vem representado o procedimento correcto para efectuar o cálculo pretendido.

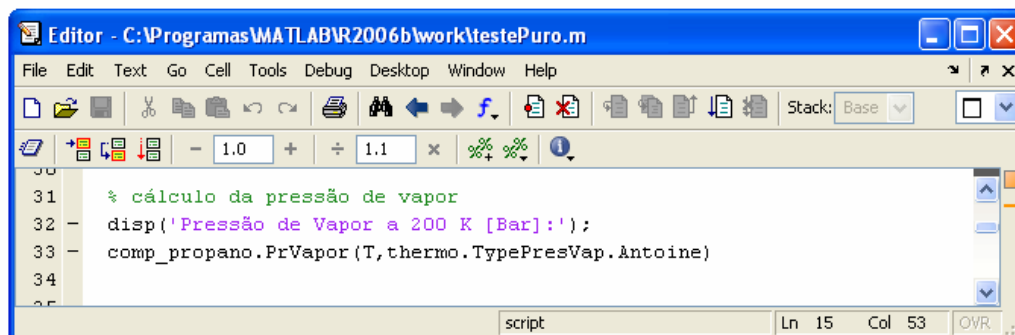


FIGURA 19 – ROTINA PARA O CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR

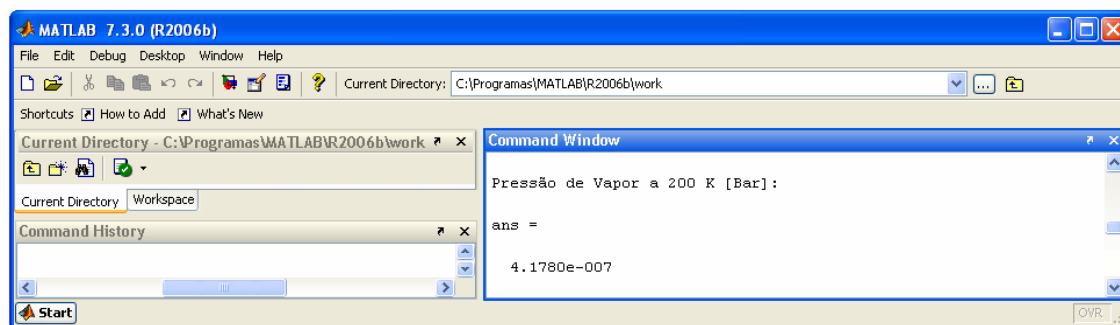


FIGURA 20 - DISPLAY NO MATLAB DO COMANDO EFECTUADO NA FIGURA 16

Outra propriedade importante do componente puro é a temperatura de ebulição. Para calcular este parâmetro, o programa recorre à rotina representada na Figura 21, em que o seu resultado vem mostrado na Figura 22:

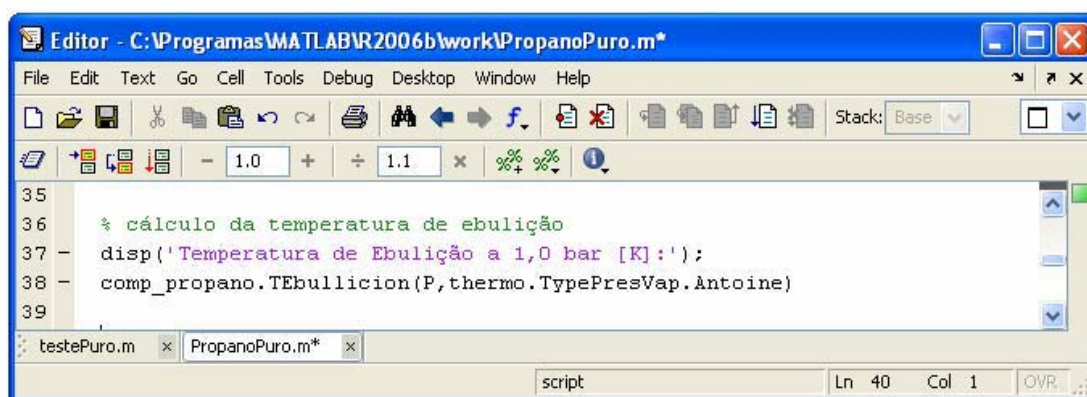


FIGURA 21 – ROTINA PARA O CÁLCULO DA TEMPERATURA DE EBULIÇÃO A 1.0 BAR

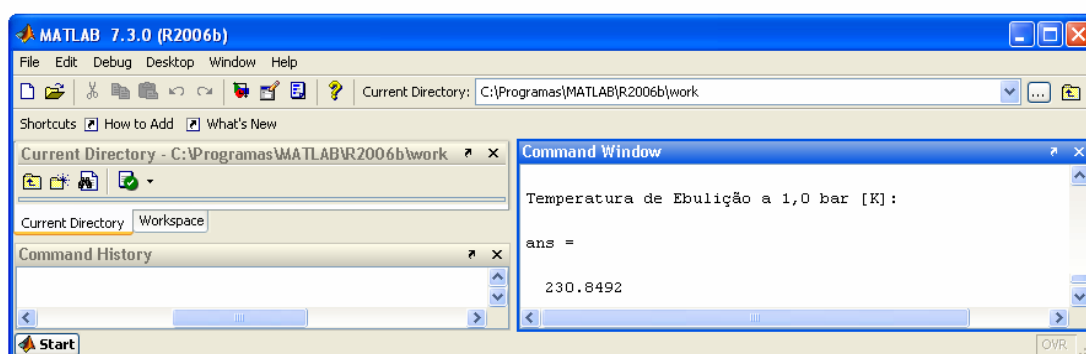


FIGURA 22 - DISPLAY NO MATLAB DO COMANDO EFECTUADO NA FIGURA 16

Após o cálculo destas propriedades, interessa entender o comportamento deste componente puro, ou seja, ver como a pressão de vapor varia com a temperatura, e como a

temperatura de ebulição varia com a pressão. Em seguida será comentado o procedimento para executar o gráfico da variação da pressão de vapor com a temperatura. Como mostra a Figura 23, primeiro define-se o intervalo de temperatura a utilizar. Depois, varia-se a função para o cálculo da pressão de vapor nesse intervalo. Por fim executa-se a rotina para desenhar o gráfico, com auxílio do comando “Plot” integrado no Matlab.

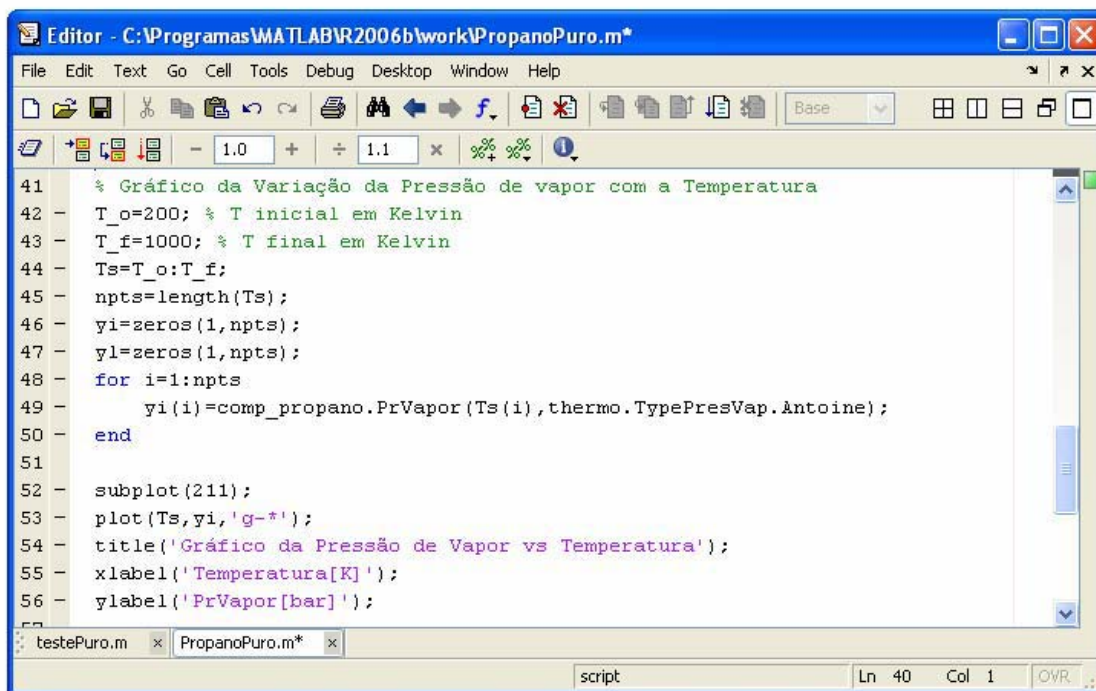


FIGURA 23 – ROTINA PARA DETERMINAR O GRÁFICO DA PRESSÃO DE VAPOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Para executar o gráfico da temperatura de ebulição em função da pressão, utiliza-se um procedimento semelhante ao anterior, ou seja, define-se o intervalo de pressão a utilizar. Depois varia-se a função para o cálculo da temperatura de ebulição nesse intervalo, e no fim executa-se a rotina para desenhar o gráfico, como se pode ver na Figura 24.

```

Editor - C:\Programas\MATLAB\R2006b\work\PropanoPuro.m*
File Edit Text Go Cell Tools Debug Desktop Window Help
1.0 1.1 x % % %
58 % Gráfico da Variação da Temperatura de Ebulição com a Pressão
59 - P_o=1; % P inicial em bar
60 - P_f=100; % P final em bar
61 - Ps=P_o:P_f;
62 - npts2=length(Ps);
63 - xj=zeros(1,npts2);
64 - for j=1:npts2
65 -     xj(j)=comp_propano.TEbullicion(Ps(j),thermo.TypePresVap.Antoine);
66 - end
67
68 - subplot(212);
69 - plot(Ps,xj,'r-+');
70 - title('Gráfico da Temperatura de Ebulição vs Pressão');
71 - xlabel('Pressão[bar]');
72 - ylabel('TEbulição[K]');

```

FIGURA 24 - ROTINA PARA DETERMINAR O GRÁFICO DA TEMPERATURA DE EBULIÇÃO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO

Com estas duas rotinas, obtém-se os respectivos gráficos no *display* do MATLAB, como é observado na figura que se segue (Figura 25):

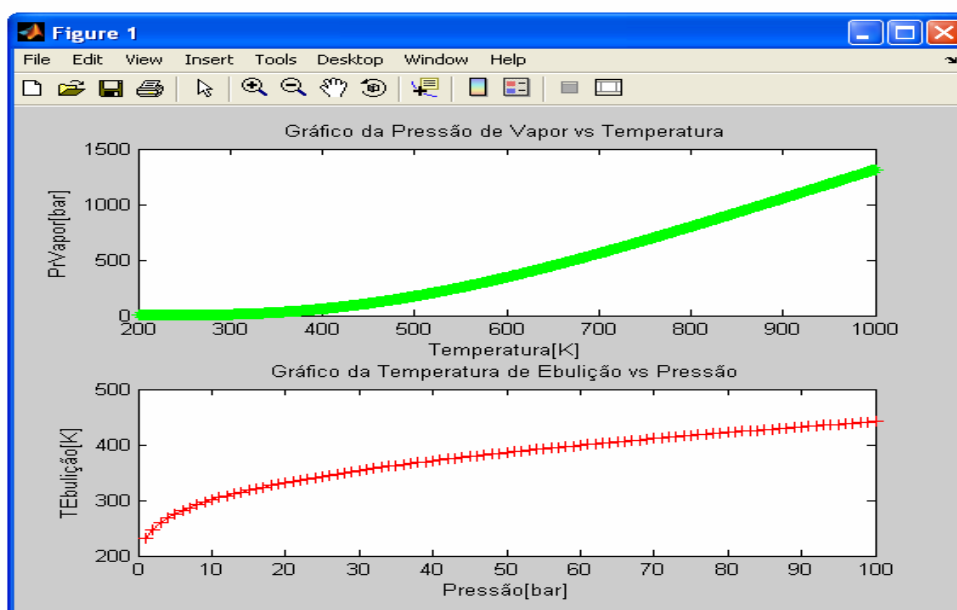


FIGURA 25 - DISPLAY NO MATLAB DO COMANDO EFECTUADO NAS FIGS. 23 E 24

Equilíbrio com Ajuste de Parâmetros

A tabela seguinte dá-nos os dados de equilíbrio líquido vapor para um sistema Terc Butil Metil Éter (1) / Diclorometano (2) a 308,15K: (Mato,F. A.; Berro, C. and Pénélox,A.; 1991)

P (kPa)	x_1	y_1
85.256	0.0000	0.0000
83.402	0.0330	0.0141
82.202	0.0579	0.0253
80.481	0.0924	0.0416
76.719	0.1665	0.0804
72.422	0.2482	0.1314
68.005	0.3322	0.1975
65.096	0.3880	0.2457
59.651	0.5036	0.3686
56.833	0.5749	0.4564
53.689	0.6736	0.5882
51.620	0.7676	0.7176
50.455	0.8476	0.8238
49.926	0.9093	0.9002
49.720	0.9529	0.9502
49.624	1.0000	1.0000

Para determinar o valor dos parâmetros da equação de Margules, que melhor aproximam G^E/RT com os dados da tabela, começa-se por calcular a partir da equação seguinte e dos dados experimentais, γ_1 e γ_2 experimentais:

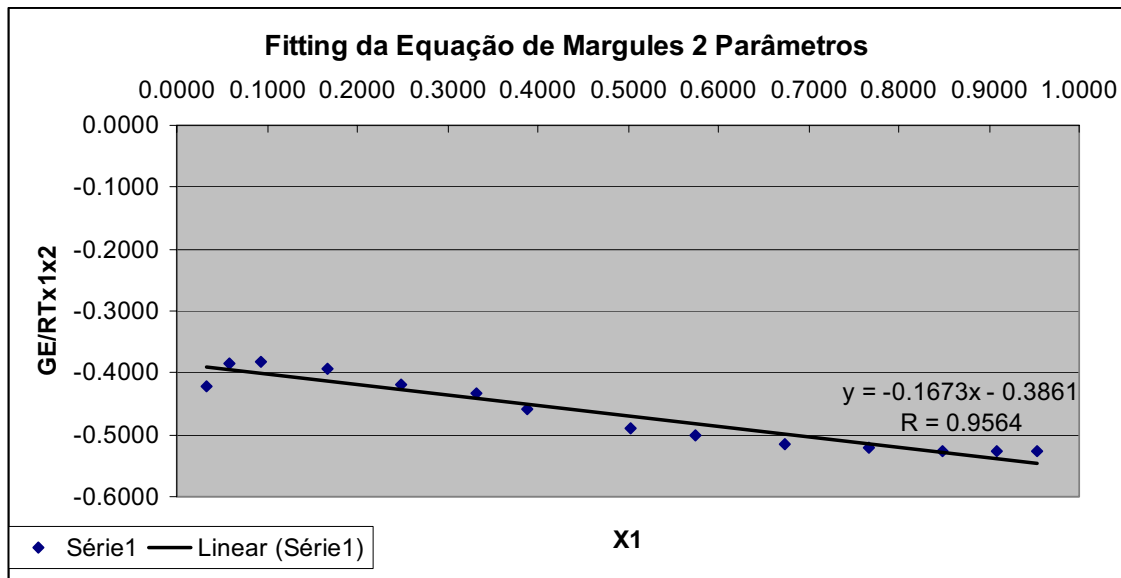
$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}}$$

De seguida, determina-se o valor de G^E/RT através da equação:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

Faz-se a linearização da equação de Margules de modo a tirar os valores de A_{12} e A_{21} (fazendo o *fitting* da recta):

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)(x_1x_2) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{G^E}{RTx_1x_2} &= A_{21}x_1 + A_{12}x_2 = A_{21}x_1 + A_{12}(1-x_1) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{G^E}{RTx_1x_2} &= A_{12} + (A_{21} - A_{12})x_1 \\ &\quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ Y &= b + m x \end{aligned}$$



Assim, através da recta de *fitting* vamos tirar os valores dos parâmetros pretendidos: $A_{12} = -0.3861$ e $A_{21} = -0.5534$.

Como se vê no gráfico, a recta não ajusta perfeitamente os pontos dos dados experimentais. Por isso, vamos recalcular γ_i a partir da equação de Margules e dos valores dos parâmetros A_{12} e A_{21} :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

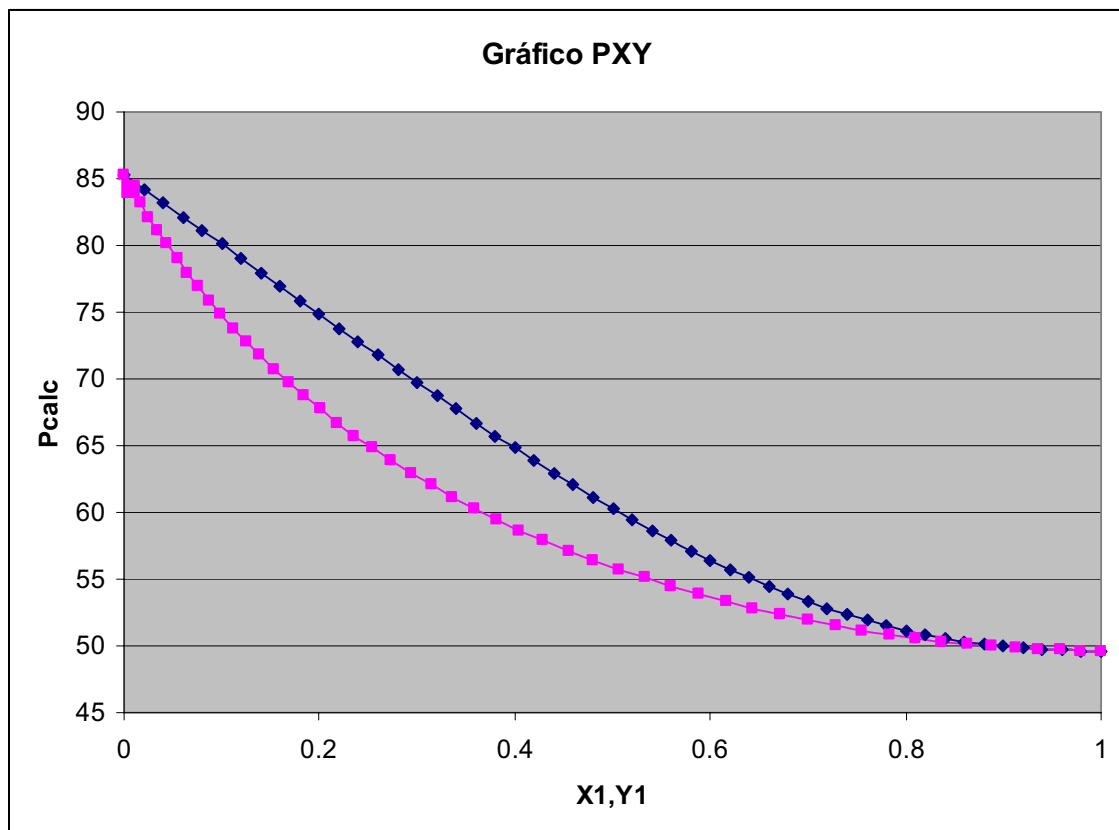
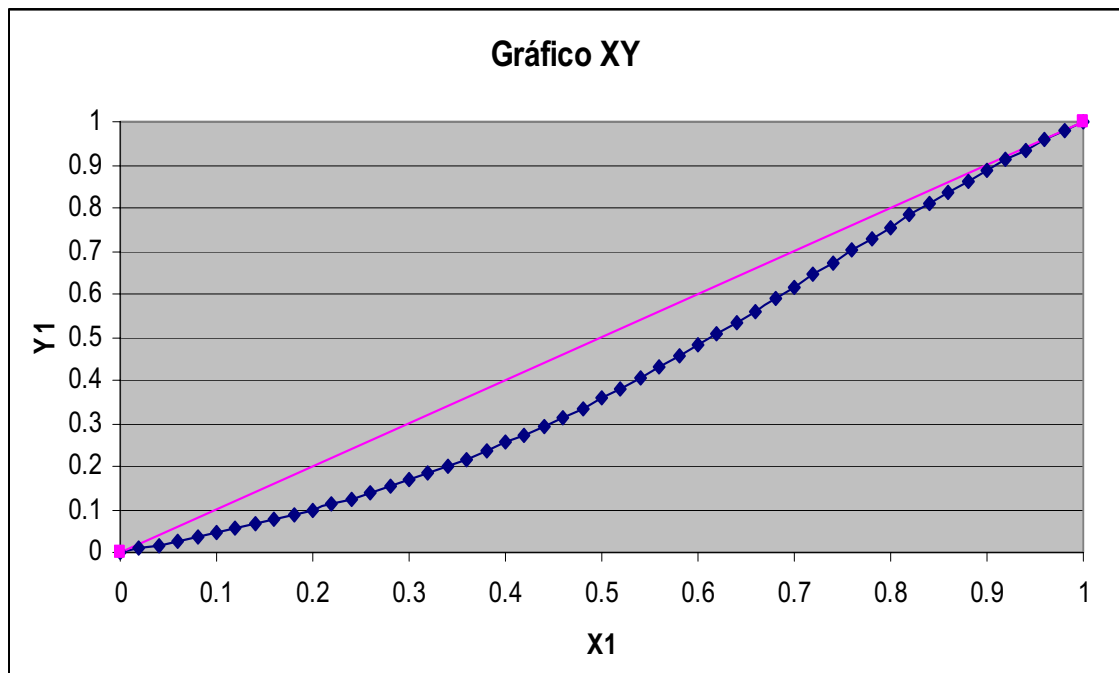
$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

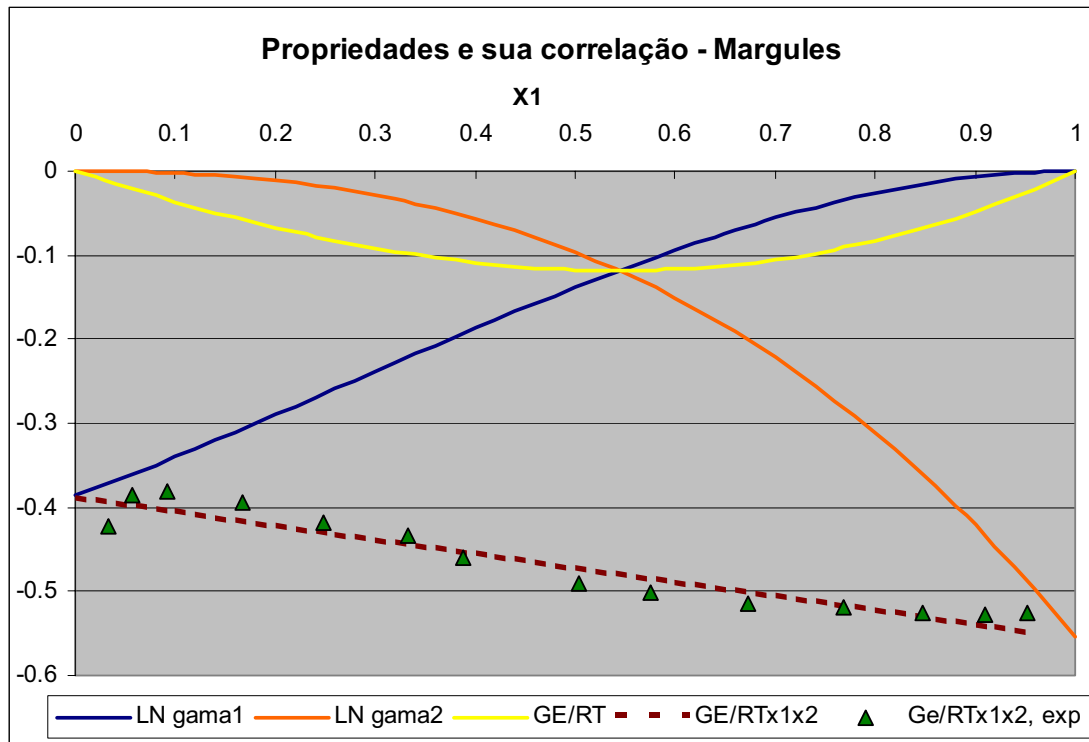
Também se calcula de novo G^E/RT através da mesma equação anterior e, por conseguinte, G^E/RTx_1x_2 .

Tem-se de calcular a pressão e a fracção de líquido, de acordo com as expressões seguintes:

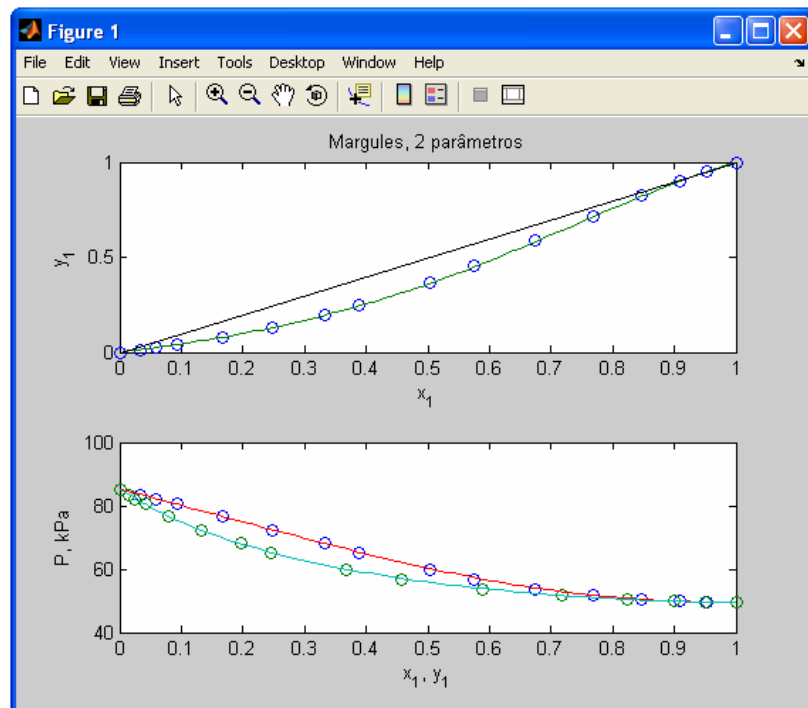
$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \quad e \quad y = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$$

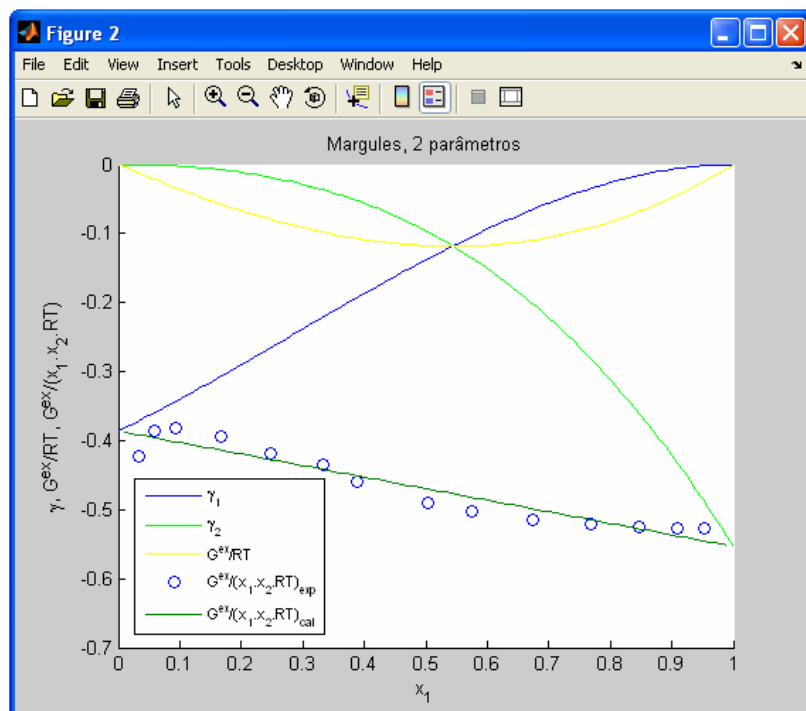
De acordo com os resultados obtidos, verifica-se o comportamento de equilíbrio líquido vapor deste sistema binário, Terc Butil Metil Éter (1) / Diclorometano (2), através dos gráficos seguintes.





Estes gráficos foram obtidos por resolução do exercício no Excel. Para comparação, os gráficos seguintes foram obtidos por resolução desta aplicação no Matlab a partir da livreria.





Determina-se agora o valor dos parâmetros da equação de Van Laar, que melhor aproximam G^E/RT com os dados da tabela, começamos por calcular a partir da equação seguinte e dos dados experimentais, γ_1 e γ_2 experimentais:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}}$$

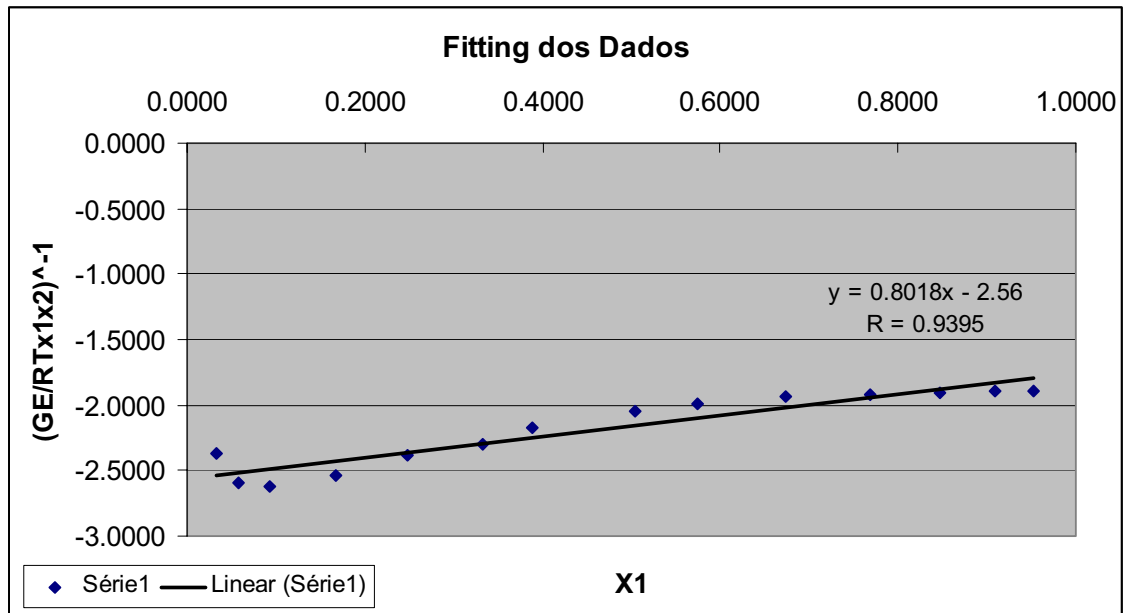
De seguida, determinamos o valor de G^E/RT através da equação:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

Faz-se a linearização da função de Van Laar, de modo a tirar os valores de A'_{12} e A'_{21} (fazendo o *fitting* da recta):

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= \frac{x_1 x_2 A'_{12} A'_{21}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2} \Leftrightarrow \frac{G^E}{RT x_1 x_2} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{(A'_{12} - A'_{21}) x_1 + A'_{21}} \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \left(\frac{G^E}{RT x_1 x_2} \right)^{-1} = \frac{(A'_{12} - A'_{21}) x_1}{A'_{12} A'_{21}} + \frac{A'_{21}}{A'_{12} A'_{21}} \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \left(\frac{G^E}{RT x_1 x_2} \right)^{-1} = \frac{(A'_{12} - A'_{21})}{A'_{12} A'_{21}} x_1 + \frac{1}{A'_{12}} \end{aligned}$$

$\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \downarrow \qquad \downarrow$
 $Y \quad = \quad m \quad x + b$



Assim, através da recta de *fitting* vamos tirar os valores dos parâmetros pretendidos: $A'_{12} = -0.3906$ e $A'_{21} = -0.5688$.

Como se vê no gráfico, a recta não ajusta perfeitamente os pontos dos dados experimentais. Por isso, vamos recalcular γ_i a partir da equação de Van Laar e dos valores dos parâmetros A'_{12} e A'_{21} :

$$\ln \gamma_1 = A'_{12} \left(1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2} \right)^{-2}$$

$$\ln \gamma_2 = A'_{21} \left(1 + \frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1} \right)^{-2}$$

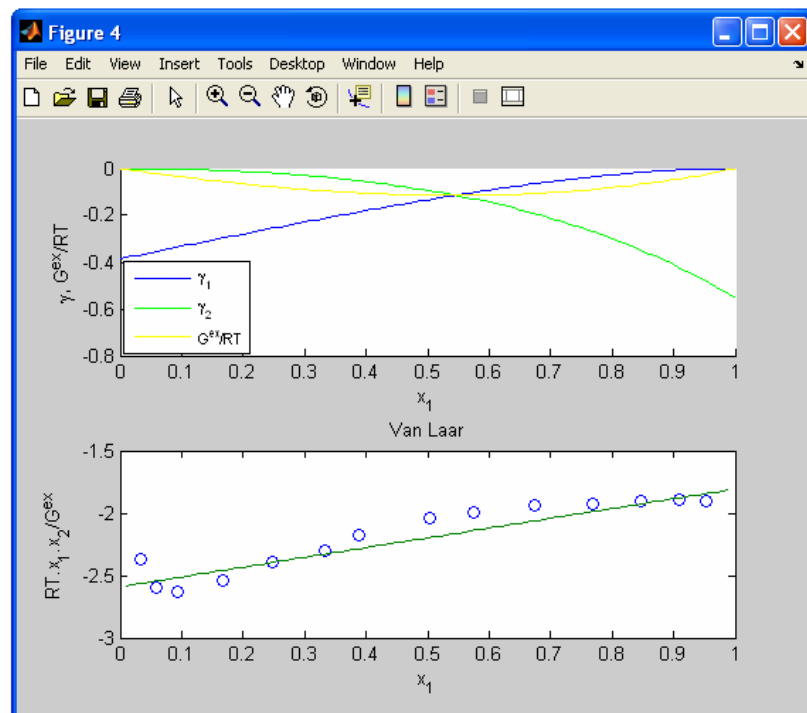
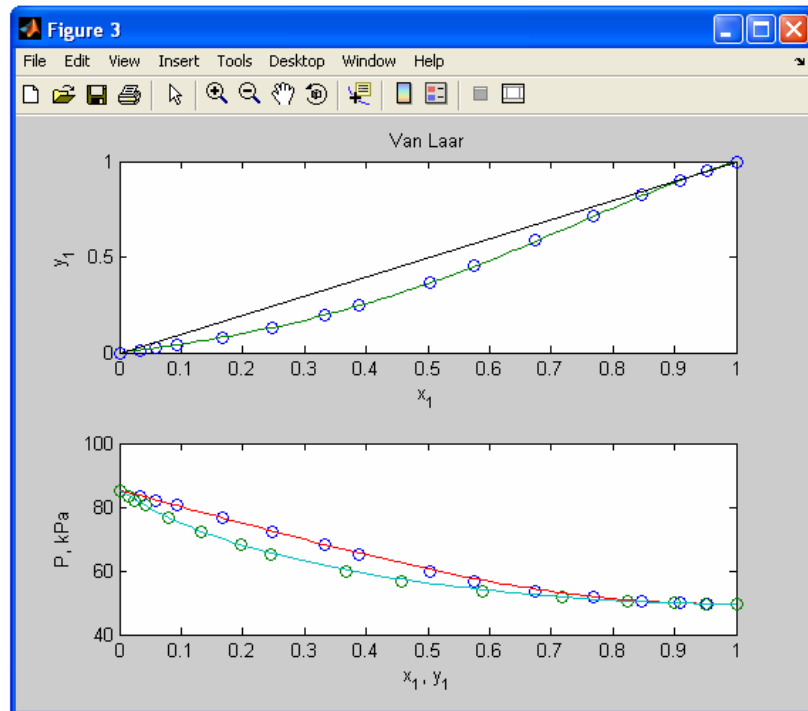
Também se calcula de novo G^E/RT através da mesma equação anterior e, por conseguinte, G^E/RTx_1x_2 .

Tem-se de calcular a pressão e a fracção de líquido, de acordo com as expressões seguintes:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \quad e \quad y = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$$

De acordo com os resultados obtidos, podemos verificar o comportamento de equilíbrio líquido vapor deste sistema binário, Terc Butil Metil Éter (1) / Diclorometano (2), através dos gráficos seguintes.

Estes gráficos foram obtidos por resolução desta aplicação no Matlab a partir da livreria.



Finalmente determina-se o valor dos parâmetros da equação de Wilson, que melhor aproximam G^E/RT com os dados da tabela.

Como a equação de Wilson não dá para linearizar, o Excel não é utilizado para resolver este problema. Sendo assim vamos indicar as equações utilizadas para a resolução deste exercício através da livreria.

A equação de Wilson é dada pela expressão seguinte:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21})$$

E para determinar os valores dos parâmetros Λ_{12} e Λ_{21} da equação de Wilson podem usar-se as seguintes equações:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

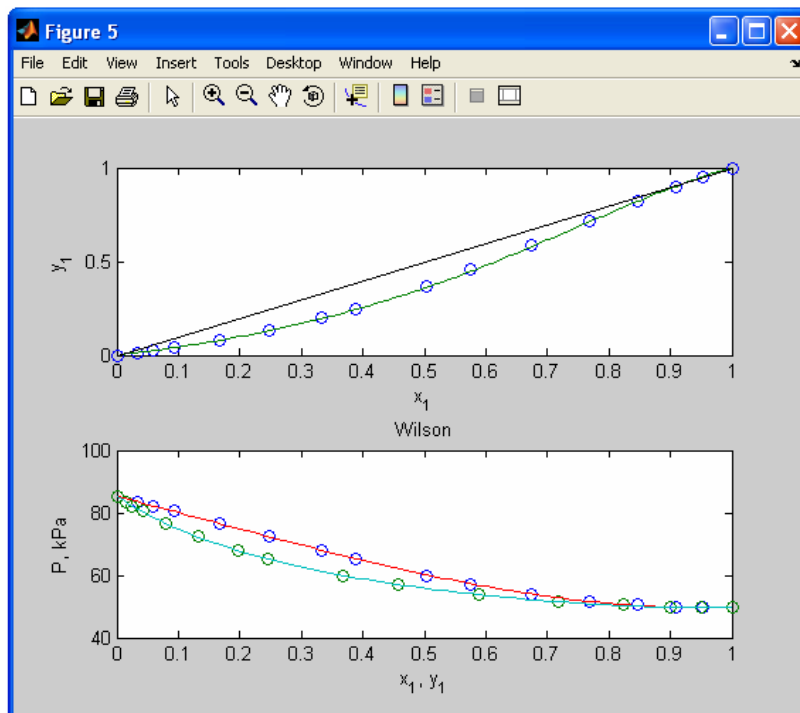
E assume-se que para uma diluição no infinito, estas equações se tornam:

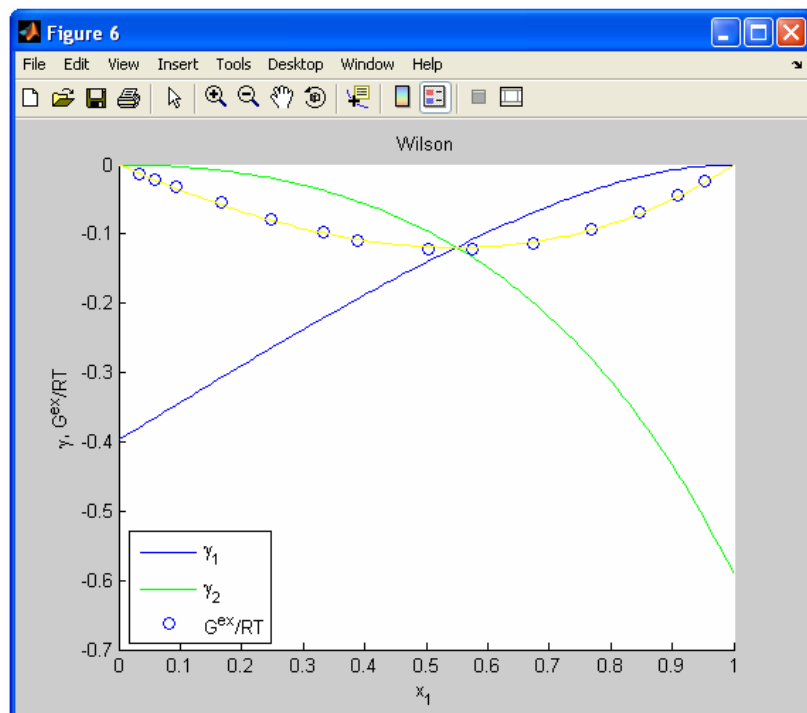
$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12}$$

É de notar que os valores dos parâmetros Λ_{12} e Λ_{21} têm de ser sempre positivos. (Smith, J. M., 2005)

De acordo com os resultados obtidos pela livreria, verifica-se o comportamento de equilíbrio líquido vapor deste sistema binário, Terc Butil Metil Éter (1) / Diclorometano (2), através dos gráficos seguintes:





Equilíbrio de Misturas – Cálculo Flash

Para o seguinte sistema binário Metanol (1) / Acetonitrilo (2), com base na equação de Wilson e na equação de Raoult modificada, determina-se $T_{\text{ebulição}}$ para $P=101.33\text{kPa}$ e $x_1=0.3$

Sistema	V_1	V_2	Equação de Wilson	
			a_{12}	a_{21}
Metanol (1)	40.73	66.30	504.31	196.75
Acetonitrilo (2)				

Utilizando o Excel para a resolução do problema e as equações:

- Raoult modificada:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$$

- Wilson:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

Para inicializar o processo iterativo, um valor inicial para a temperatura deve ser encontrado a partir das temperaturas de saturação dos componentes puros, à pressão pedida. Determinam-se essas temperaturas recorrendo à equação de Antoine e colocando T em evidência, como se encontra na equação seguinte:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

Com os valores para A, B e C indicados na tabela seguinte:

Componente Puro	Constantes de Antoine		
	A	B	C
Acetonitrilo	6.393	3366.486	-26.651
Metanol	7.513	3593.389	-35.225

$$T_2^{sat} = \frac{3366.486}{6.393 - \ln 101.33/100/48.3} + 26.651 = 354.8575K$$

$$T_1^{sat} = \frac{3593.389}{7.513 - \ln 101.33/100/80.9} + 35.225 = 337.3682K$$

Fazendo a média ponderada, obtém-se uma aproximação da temperatura inicial:

$$T = (0.3 \times 337.3682) + (0.7 \times 354.8575) = 349.611K$$

Em seguida, recorrendo de novo à equação de Antoine, mas desta vez pondo P^{sat} em evidência, determina-se uma pressão de saturação para cada componente usando a aproximação da temperatura encontrada anteriormente.

Depois determina-se α de acordo com a equação seguinte:

$$\alpha = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$$

Determina-se também as constantes da equação de Wilson, de modo a partir desta equação determinar os valores de γ_1 e γ_2 . Para isso, usam-se as equações que se seguem para determinar as constantes Λ_{12} e Λ_{21} e as indicadas acima para calcular γ_1 e γ_2 .

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(\frac{-a_{ij}}{RT}\right) \quad (i \neq j)$$

Determina-se então, novo P^{sat} e T_{ebul} , com as expressões:

$$P_1^{sat} = \frac{P}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 / \alpha} \quad \text{com} \quad \alpha = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \quad e \quad T = \frac{B_1}{A_1 - \ln P_1^{sat}} - C_1$$

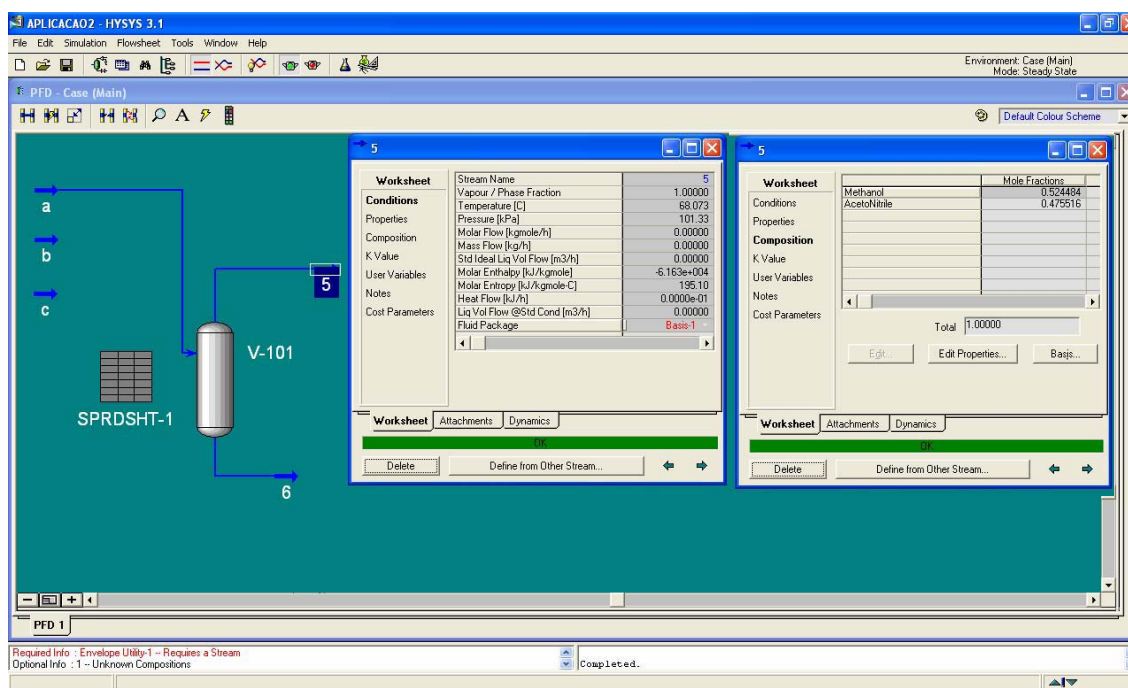
Repete-se o processo iterativo, até que haja uma convergência para o T_{final} . No final do processo iterativo, que neste caso foi ao fim de 6 iterações, obtém-se a temperatura de ebulição pretendida, a pressão de saturação do componente (1), assim como a composição das fases de vapor da mistura.

$$T_{\text{ebulição}} = 343.824\text{K}$$

$$P_1^{\text{sat}} = 0.0161\text{bar}$$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{P} = 0.368 \quad e \quad y_2 = 1 - y_1 = 0.632$$

Utiliza-se o Hysys para a resolução do problema, ou seja, para determinar a $T_{\text{ebulição}}$ para este sistema:



	Excel	Hysys
$T_{\text{ebulição}} \text{ (K)}$	343.824	341.223
$P_1^{\text{sat}} \text{ (bar)}$	0.0161	0.0208
y_1	0.368	0.476
y_2	0.632	0.524

A pequena disparidade dos resultados dos cálculos, deve ser devido ao facto de o Hysys utilizar constantes de Antoine ligeiramente diferentes às utilizadas nos cálculos efectuados a

partir dos valores tabelados para as mesmas constantes. Os valores obtidos são considerados aceitáveis.

Determina-se também T_{orvalho} para $P=101.33\text{kPa}$ e $y_1=0.3$. Para isso, pode-se utilizar novamente o Excel para a resolução do problema

Como a pressão é a mesma da alínea anterior, as temperaturas de saturação dos componentes são iguais, ou seja:

$$T_2^{\text{sat}} = \frac{3366.486}{6.393 - \ln 101.33/100/48.3} + 26.651 = 354.8575\text{K}$$

$$T_1^{\text{sat}} = \frac{3593.389}{7.513 - \ln 101.33/100/80.9} + 35.225 = 337.3682\text{K}$$

Fazendo a média ponderada, obtém-se uma aproximação da temperatura inicial:

$$T = (0.3 \times 337.3682) + (0.7 \times 354.8575) = 349.611\text{K}$$

Em seguida, recorrendo de novo à equação de Antoine, mas desta vez pondo P^{sat} em evidência, determina-se uma pressão de saturação para cada componente usando a aproximação da temperatura encontrada anteriormente.

Depois determina-se α de acordo com a equação seguinte:

$$\alpha = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}}}$$

Como não sabemos as composições da fase líquida, os coeficientes de actividade iniciais vão ser: $\gamma_1=\gamma_2=1$, de modo a podermos determinar essas composições. Deste modo usa-se a seguinte expressão para o cálculo de x_1 :

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{\text{sat}}}$$

Determinam-se as constantes da equação de Wilson, de modo a partir desta equação determinar os valores de γ_1 e γ_2 . Para isso, usam-se as equações que se seguem para determinar as constantes Λ_{12} e Λ_{21} e as indicadas acima para calcular γ_1 e γ_2 .

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(\frac{-a_{ij}}{RT}\right) \quad (i \neq j)$$

Determina-se então, novo P^{sat} e T_{orvalho} , com as expressões:

$$P_1^{\text{sat}} = P \left(\frac{y_1}{\gamma_1} + \frac{1-y_1}{\gamma_2} \alpha \right) ; \quad T = \frac{B_1}{A_1 - \ln P_1^{\text{sat}}} - C_1$$

Repete-se o processo iterativo, até que haja uma convergência para o T_{final} (valor de T sem variação significativa – à quarta casa decimal). No final do processo iterativo, que neste

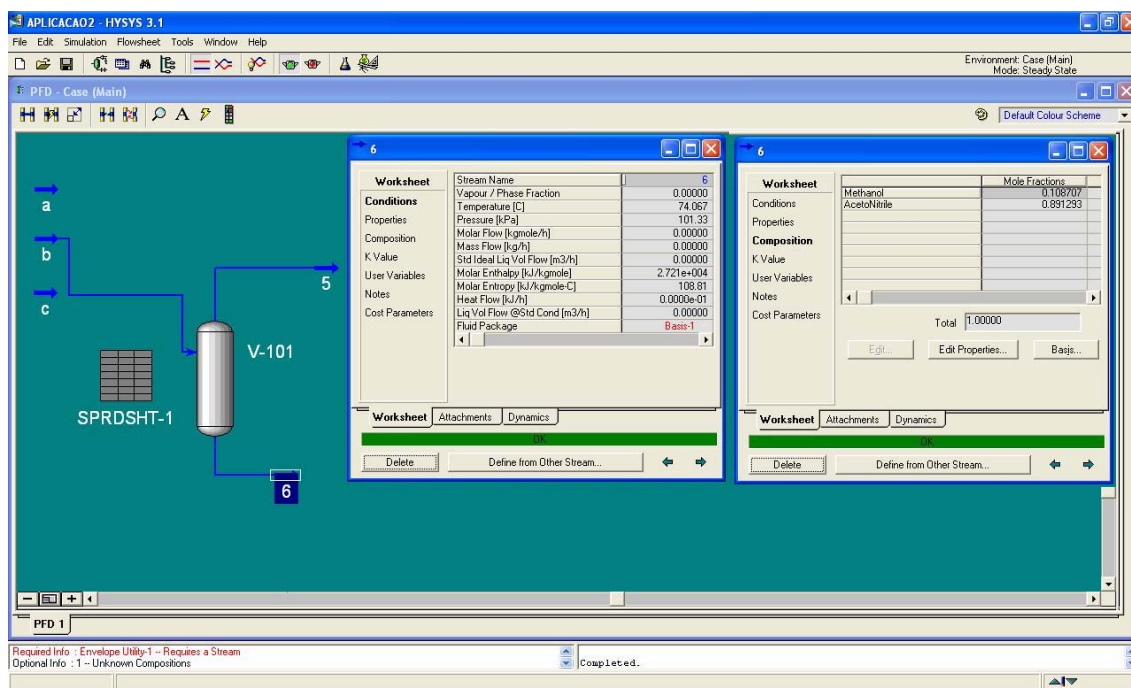
caso foi ao fim de 9 iterações, vamos obter a temperatura de orvalho pretendida, a pressão de saturação do componente (1), assim como a composição das fases de líquido da mistura.

$$T_{\text{orvalho}} = 344.6063 \text{ K}$$

$$P_1^{\text{sat}} = 0.0165 \text{ bar}$$

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{\text{sat}}} = 0.1027 \quad e \quad x_2 = 1 - x_1 = 0.8973$$

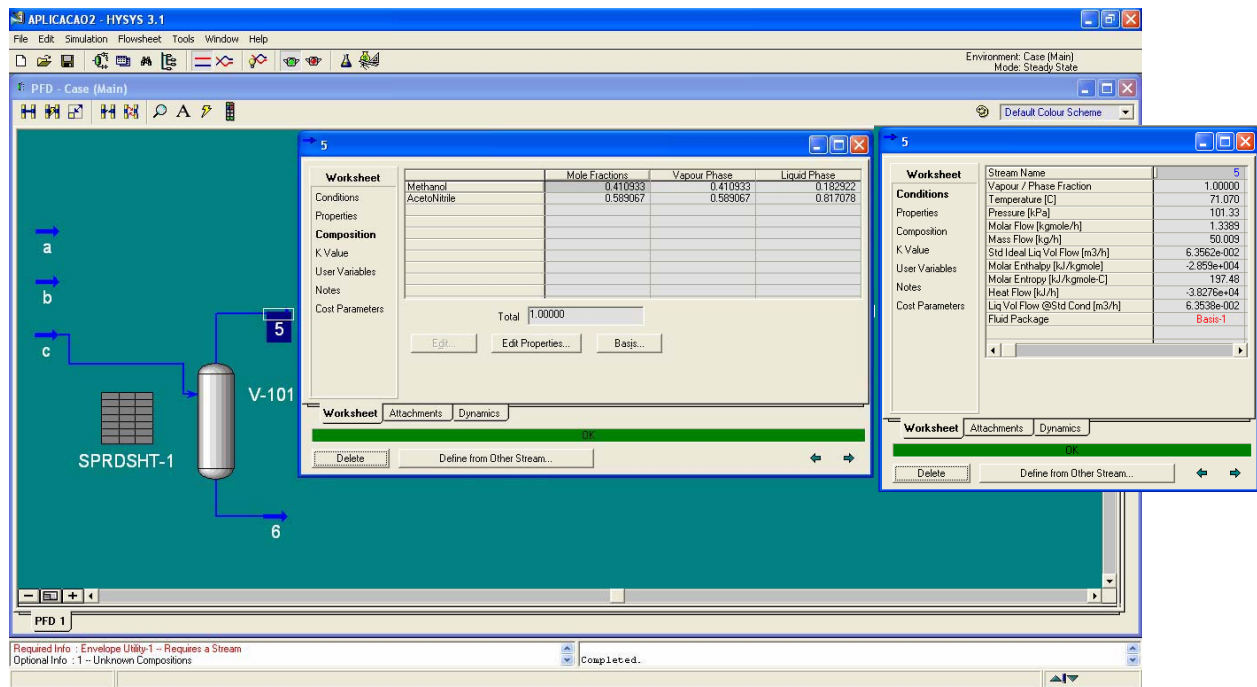
Utilizando o Hysys para a resolução do problema, ou seja, para determinar a T_{orvalho} para este sistema:



	Excel	Hysys
$T_{\text{orvalho}} \text{ (K)}$	344.606	347.217
$P_1^{\text{sat}} \text{ (bar)}$	0.0165	0.0208
x_1	0.1027	0.1087
x_2	0.8973	0.8913


A pequena disparidade dos resultados dos cálculos, deve ser devido ao facto de o Hysys utilizar constantes de Antoine ligeiramente diferentes às utilizadas nos cálculos efectuados a partir dos valores tabelados para as mesmas constantes. Os valores obtidos são considerados aceitáveis.


Determina-se também P e T considerando um cálculo Flash Isotérmico para $P=101.33\text{kPa}$, $T=\frac{1}{2}(T_{\text{orvalho}} + T_{\text{ebulição}})$ e $z_1=0.3$. Para isso, pode-se utilizar o Hysys, como ilustra a figura abaixo.



Nas duas figuras seguintes, temos a tabela que nos é dada pelo Hysys, com os resultados obtidos para o sistema que se está a apresentar.

Como podemos observar na tabela, esta dá-nos o valor de muitos dos parâmetros que indicamos ao longo desta biblioteca, e que este simulador automaticamente calcula. Podemos então constatar que num espaço muito reduzido de tempo (na ordem dos segundos), obtemos o resultado de muitos parâmetros que se fossemos resolver á mão demoraríamos muito tempo (na ordem de dias).

1	 <div> <div>TEAM LND</div> <div>Calgary, Alberta</div> <div>CANADA</div> </div>		Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FNAC\AMBIENTE DE TRABAJO\A	
2			Unit Set: SI	
3			Data/Time: Wed Nov 07 09:53:05 2007	
4				
5			Fluid Package: Basis-1	
6			Property Package: Wilson - Ideal	
7	Material Stream: 5			
8				
9	CONDITIONS			
10				
11		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase
12	Vapour / Phase Fraction	1.0000	1.0000	0.0000
13	Temperature (C)	71.07	71.07	71.07
14	Pressure (kPa)	101.3	101.3	101.3
15	Molar Flow (kgmole/h)	1.339	1.339	0.0000
16	Mass Flow (kg/h)	50.01	50.01	0.0000
17	Std. Ideal Liq. Vol. Flow (m³/h)	6.356e-002	6.356e-002	0.0000
18	Molar Enthalpy (kJ/kgmole-C)	-2.859e+004	-2.859e+004	5163
19	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	197.5	197.5	106.2
20	Heat Flow (kJ/h)	-3.828e+004	-3.828e+004	0.0000
21	Liq. Vol. Flow @Std. Cond. (m³/h)	6.354e-002 *	6.354e-002	0.0000
22	PROPERTIES			
23				
24		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase
25	Molecular Weight	37.35	37.35	39.40
26	Molar Density (kgmole/m³)	3.541e-002	3.541e-002	18.49
27	Mass Density (kg/m³)	1.322	1.322	728.5
28	Act. Volume Flow (m³/h)	37.82	37.82	0.0000
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-765.4	-765.4	131.0
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	5.287	5.287	2.694
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	52.79	52.79	109.3
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	1.413	1.413	2.773
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	9.635e+005	9.635e+005	1.089e+006
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	2.580e+004	2.580e+004	2.765e+004
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000	---
36	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000	0.0000
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	---
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	0.0000
39	Act. Gas Flow (ACT. m³/h)	---	37.82	---
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m³)	21.07	21.07	19.90
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	52.79	52.79	109.3
42	Std. Gas Flow (STD. m³/h)	31.66	31.66	0.0000
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m³)	786.8	786.8	784.0
44	Act. Liq. Flow (m³/s)	---	---	---
45	Z Factor	---	1.000	1.015e-003
46	Watson K	10.86	10.86	10.93
47	User Property	---	---	---
48	Cp/(Cp - R)	1.187	1.187	1.082
49	Cp/Ov	1.187	1.187	1.405
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	3.352e+004	3.352e+004	3.352e+004
51	Kinematic Viscosity (cSt)	4.653	4.653	0.3427
52	Liq. Mass Density (Std. Cond) (kg/m³)	787.1	787.1	784.5
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m³/h)	6.354e-002	6.354e-002	0.0000
54	Liquid Fraction	0.0000	0.0000	1.000
55	Molar Volume (m³/kgmole)	28.24	28.24	5.409e-002
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	897.5	897.5	897.5
57	Phase Fraction [Molar Basis]	1.0000	1.0000	0.0000
58	Surface Tension (dyne/cm)	---	---	21.82
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	1.507e-002	1.507e-002	0.1741
60	Viscosity (cP)	6.153e-003	6.153e-003	0.2497
61	Ov (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	44.47	44.47	101.0
62	Mass Ov (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	1.191	1.191	2.562
63	Ov	44.47	44.47	77.79
64	Mass Ov	1.191	1.191	1.974
65	Ov (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	---
66	Mass Ov (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	---
67	Cp/Ov (Ent. Method)	---	---	---
68	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond) (m³/h)	6.354e-002	6.354e-002	0.0000
69	<div> <div>Hyprotech Ltd.</div> <div>HYSYS v3.1 (Build 4815)</div> <div>Page 1 of 2</div> </div>			
	Licensed to: TEAM LND		* Specified by user.	

 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FNAC\AMBIENTE DE TRABAJO\A	
		Unit Set: SI	
		Date/Time: Wed Nov 07 08:53:05 2007	
Material Stream: 5 (continued)		Fluid Package: Basis-1 Property Package: Wilson - Ideal	
COMPOSITION			
Overall Phase			
		Vapour Fraction 1.0000	
COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)
Methanol	0.5502	0.4109	17.6298
AcetoNitrile	0.7887	0.5891	32.3793
Total	1.3389	1.0000	50.0091
Vapour Phase			
		Phase Fraction 1.000	
COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)
Methanol	0.5502	0.4109	17.6298
AcetoNitrile	0.7887	0.5891	32.3793
Total	1.3389	1.0000	50.0091
Liquid Phase			
		Phase Fraction 0.0000	
COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)
Methanol	0.0000	0.1829	0.0000
AcetoNitrile	0.0000	0.8171	0.0000
Total	0.0000	1.0000	0.0000
K VALUE			
COMPONENTS		MXED	LIGHT
Methanol		2.246	2.246
AcetoNitrile		0.7209	0.7209
UNIT OPERATIONS			
FEED TO		PRODUCT FROM	LOGICAL CONNECTION
		Separator	V-101
UTILITIES			
(No utilities reference this stream)			
DYNAMICS			
Pressure Specification (Active): 101.3 kPa			
Flow Specification (Inactive) Molar: 1.339 kgmole/h Mass: 50.01 kg/h Std Ideal Liq Volume: 0.356e-002 m3/h			
User Variables			
NOTES			
Hyprotech Ltd. Licensed to: TEAM LND		HYSYS v3.1 (Build 4815) Page 2 of 2 * Specified by user.	

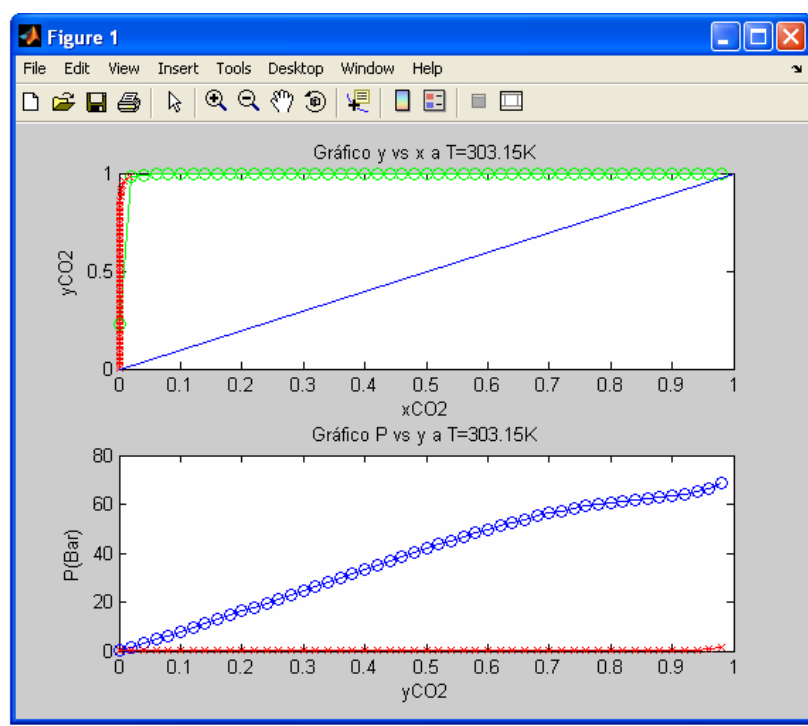
Com este exemplo, pretende-se mostrar a utilidade de se utilizar um simulador para efectuar este tipo de cálculos. Mostra-se a diferença no tempo e na complexidade de cálculos que é necessário efectuar para chegar a um resultado semelhante. Este exemplo de aplicação

reforça a importância dos simuladores nos cálculos mais complexos, assim como a importância desta livreria. Apesar desta ser apenas uma pequena parte de um simulador deste género, é capaz de satisfazer cálculos complexos como os da aplicação anterior.

Cálculo de Equilíbrio utilizando K_{ij}

O programa dá um conjunto de cálculos completos de equilíbrio, fazendo pontos de ebulição e condensação a P e T para CO₂/octano baseado nos dados do artigo (Yu, Jinglin; Wang, Shujun; Tian, Yiling; 2006), que se encontra documentado no CD anexo, utilizando a determinação de K_{ij} .

O resultado pode ser observado a partir dos gráficos e dos resultados obtidos na janela do Matlab.



To get started, select MATLAB Help or Demos from the Help menu.

Reading from DataBase dataBanks/PureData.dat Loading...

Finished database loading

ID : 1

Temperatura, [K]	Pressao [bar]
313.50	5.97

Numero de Componentes = 2

nome	z	x	y	Ki
DIOXIDO_DE_CARBONO	0.1100	0.1100	0.9916	9.015
N-OCTANO	0.8900	0.8900	0.0084	0.009

Gas+Liquid mixture

Vapour Coefficient: 0.0000

ID : 1

Temperatura, [K]	Pressao [bar]
227.24	4.00

Numero de Componentes = 2

nome	z	x	y	Ki
DIOXIDO_DE_CARBONO	0.5000	0.5000	1.0000	1.953
N-OCTANO	0.5000	0.5000	0.0000	0.000

Gas+Liquid mixture

Vapour Coefficient: 0.0000

ID : 1

Temperatura, [K]	Pressao [bar]
425.09	4.00

Numero de Componentes = 2

nome	z	x	y	Ki
DIOXIDO_DE_CARBONO	0.5000	0.0162	0.5000	32.366
N-OCTANO	0.5000	0.9838	0.5000	0.531

Gas+Liquid mixture

Vapour Coefficient: 1.0000

ID : 1

Temperatura, [K]	Pressao [bar]
400.00	1.32

Numero de Componentes = 2

nome	z	x	y	Ki
DIOXIDO_DE_CARBONO	0.2000	0.0023	0.2000	86.611
N-OCTANO	0.8000	0.9977	0.8000	0.802

Gas+Liquid mixture

Vapour Coefficient: 1.0000

ID : 1

Temperatura, [K]	Pressao [bar]
398.00	1.32

Numero de Componentes = 2

nome	z	x	y	Ki
DIOXIDO_DE_CARBONO	0.2000	0.0028	0.2416	85.855
N-OCTANO	0.8000	0.9972	0.7584	0.761

Gas+Liquid mixture

Vapour Coefficient: 0.8257

>>

O código que deu origem ao resultado desta aplicação, encontra-se no Anexo B, a título de exemplo de código em que se chama os objectos da livreria em Java, a partir do Matlab.

UNIFAC / UNQUAC

Esta aplicação, tem como objectivo apresentar código Java onde se fazem exemplos de cálculo UNIFAC e UNQUAC, com base no livro de Smith, J. M., H. C. Van Ness, and M. M. Abbott (2005), para diferentes sistemas binários, utilizando a base de dados da livreria, que já tem os grupos UNIFAC, para ser possível efectuar este tipo de cálculos.

Teste UNIFAC

```

package thermo.ExcessModels.Unifac;                                UnifacTests

import tools.FilesTools;
import junit.framework.Test;
import junit.framework.TestCase;
import junit.framework.TestSuite;
import junit.textui.TestRunner;

import dataBanks.PureData;

public class UnifacTests extends TestCase {
    public UnifacTests(String s)
    {
        super(s);
    }

    public void testopeningDataBase()
    {
        System.out.println("                TEST1");
        //Locale local = Locale.getDefault();
        //    Locale.setDefault(Locale.US);
        UnifacModel unifac = new UnifacModel();
        PureData DataBase=new PureData("dataBanks/PureData_final.dat");
        //    Locale.setDefault(local);
        FilesTools.showFile(unifac.fileDadosUnifac);
        PureUnifac butane = new PureUnifac("N-BUTANO",DataBase);
        unifac.MontarRkeQk(butane);
        butane.mostrarParametrosUnifac();
    }

    public void TestecalculoGammassUnifac()
    {
        System.out.println("                TEST2");
        // Loads Pure data from disk
        PureData DataBase=new PureData("dataBanks/PureData_final.dat");
        // Mistura de 2 componentes e lee dados unifac do disco
        "unifacgroups.txt", "interacao.txt"
        int Ncomp = 2;
        PureUnifac acetona = new PureUnifac("ACETONA",DataBase); // Leio os dados do
comp puro em disco
        PureUnifac npentane = new PureUnifac("N-PENTANO",DataBase); // Leio os dados
do comp puro em disco
        PureUnifac c[]=new PureUnifac[Ncomp];
        c[0]=acetona;
        c[1]=npentane;

        // Set-up a Unifac Model
        UnifacModel unifac = new UnifacModel(c);

        // Mole Fraction and Temperatura for the mixture
        double x[]=new double[2];
        double T;

        x[0]=0.047;
        x[1]=1-x[0];
        T=307.15;

        /*
        // Primeiro metemos os componentes antes de dizer que mistura é unifac
        // Isto deve melhorar-se. O constructor deve tratar de tudo isto !!
        amix.DefinirModeloLiq(Unifac); // primeiro defino o modelo de liquido
        */

        acetona.mostrarParametrosUnifac();
        npentane.mostrarParametrosUnifac();

        System.out.println("\n*****");
        System.out.println("Cetone(1) + NPentane(2)");
        System.out.println("*****");
        unifac.CalcGammass(c, x, T);
        unifac.VerGammass(c, x, T);

        System.out.println("-----");
        System.out.println("os resultados reportados por Read et.al., 1987 sao:");
        System.out.println("lgammac_1=0.0403 lgammac_2=0.0007");
        System.out.println("lgammaR_1=1.66 lgammaR_2=0.00568");
        System.out.println("gamma_1=5.07 gamma_2=1.01 ");
    }
}

```

```

UnifacTests

//*****
// Follows a second system, DIETILAMINA + NHEPTANO
PureUnifac dietilamina = new PureUnifac("DIETILAMINA",DataBase); // Leio os
dados do comp puro em disco
PureUnifac nheptano = new PureUnifac("N-HEPTANO",DataBase); // Leio os dados
do comp puro em disco

// I hope java virtual machine is doing its job with memory
// Now I refresh the components references
c[0]=dietilamina;
c[1]=nheptano;

unifac.setComponents(c);

// defino composicoes
x[0]=0.4;
x[1]=1-x[0];

// defino temperatura
T=308.15;

System.out.println("\n*****");
System.out.println("Dietilamine(1) + N-Heptane(2)");
System.out.println("*****");

unifac.CalcGammac(c,x,T); // calcula os gammac segun modelo

pre-definido
unifac.VerGammac(c,x,T);

System.out.println("-----");
System.out.println("os resultados reportados por Smith et.al., 1996 sao:");
System.out.println("lgammac_1=0.0213 lgammac_2=-0.0076");
System.out.println("lgammaR_1=0.1463 lgammaR_2=0.0537");
System.out.println("gamma_1=1.133 gamma_2=1.047");

}

public void Chloroform_Heptane()
{
    // Loads Pure data from disk
    PureData DataBase=new PureData("dataBanks/PureData_final.dat");

    // Mistura de 2 componentes e lee dados unifac do disco
    "unifacgroups.txt", "interacao.txt"
    int Ncomp = 2;
    PureUnifac cloroformo = new PureUnifac("CLOROFORMO",DataBase); // Leio os
    dados do comp puro em disco
    PureUnifac nheptano = new PureUnifac("N-HEPTANO",DataBase); // Leio os dados
    do comp puro em disco
    PureUnifac c[]=new PureUnifac[Ncomp];
    c[0]=cloroformo;
    c[1]=nheptano;

    // Set-up a Unifac Model
    UnifacModel unifac = new UnifacModel(c);

    // Mole Fraction and Temperatura for the mixture
    double x[]=new double[2];
    double T;

    x[0]=0.047;
    x[1]=1-x[0];
    T=273.15+50;

    /*
    // Primeiro metemos os componentes antes de dizer que mistura e unifac
    // Isto deve melhorar-se. O constructor deve tratar de tudo isto !!
    amix.DefinirModeloLiq(Unifac); // primeiro defino o modelo de liquido
    */

    cloroformo.mostrarParametrosUnifac();
    nheptano.mostrarParametrosUnifac();

    System.out.println("\n*****");
    System.out.println("Chloroform(1) + N-HEPTANO(2)");
    System.out.println("*****");
    unifac.CalcGammac(c, x, T);
    unifac.VerGammac(c, x, T);

    double aux =0.0; // mol fraction for cloroformo
    for(aux=0.0; aux <= 1.0;aux+=0.1)
    {

        UnifacTests
        x[0]=aux; x[1]=1.0-aux;
        unifac.CalcGammac(c, x, T);

        System.out.printf("%5.5f\t%5.5f\t%5.5f\n",aux,tools.Matools.ln(unifac.gm[0]),tools.Matools.ln(
        unifac.gm[1]));
    }

}

static public Test suite() {
    TestSuite newsuite = new junit.framework.TestSuite();
    newsuite.addTest(new UnifacTests("testopeningDataBase"));
    newsuite.addTest(new UnifacTests("testcalculoGammacUnifac"));
    newsuite.addTest(new UnifacTests("chloroform_Heptane"));
    return newsuite;
};

public static void main(String[] args)
{
    // (new PureTest("metodos")).run();
    if (args.length > 0 && args[0].startsWith("-g")) {
        junit.swingui.TestRunner.run(UnifacTests.class);
    } else {
        junit.textui.TestRunner runner = new junit.textui.TestRunner();
        System.exit(
            TestRunner.run(runner,runner.getTest(UnifacTests.class.getName()),
            wasSuccessful() ? 0 : 1
        );
    }
}
}

```

Teste UNIQUAC

```

package thermo.ExcessModels.Unifac;                                UniquacTests

import thermo.Mixture;
import thermo.Pure;
import tools.FilesTools;
import junit.framework.Test;
import junit.framework.TestCase;
import junit.framework.TestSuite;
import junit.textui.TestRunner;

import dataBanks.PureData;

public class UniquacTests extends TestCase {
    public UniquacTests(String s)
    {
        super(s);
    }

    public void Acetonitrilo_water()
    {
        System.out.println("                TEST System Acetonitrile(1) /
Water(2)");

        // Loads Pure data from disk
        PureData DataBase=new PureData("dataBanks/PureData_final.dat");

        // Mistura de 2 componentes e lee dados unifac do disco
        "unifacgroups.txt", "interacao.txt"
        int NComp = 2;
        Pure acetonitrile = new Pure("ACETONITRIL",DataBase); // Leio os dados
do comp puro em disco
        Pure water = new Pure("AGUA",DataBase); // Leio os dados do comp puro em
disco

        Mixture m = new Mixture(NComp);
        m.DefinirComp_i(0,acetonitrile);
        m.DefinirComp_i(1,water);

        m.displayPure_i(0); // acetonitrile
        m.displayPure_i(1); // water

        UniquacModel liquid_model = new UniquacModel(m);
        liquid_model.set_r_i_and_li(0,1.87,1.72);
        liquid_model.set_r_i_and_li(1,0.92,1.40);

        liquid_model.setwater_Alcohol_System(false);
        liquid_model.set_qp(new double[] {1.72,1.00});

        m.setT(298.15);

        m.CoeffA_i[0][0]=0;
        m.CoeffA_i[0][1]=-2324.407772473725;
        m.CoeffA_i[1][0]=-1245.7614538127561;
        m.CoeffA_i[1][1]=0;

        double aux =0.0; // mol fraction for acetonitrile
        for(aux=0.0; aux <= 1.0;aux+=0.1)
        {
            m.x[0]=aux; m.x[1]=1.0-aux;
            m.calcGamma();

            System.out.printf("%5.5f\t%5.5f\t%5.5f\n",aux,tools.Matools.ln(m.gm[0]),tools.Matools.ln(m.gm[
1]));
        }

        double[] as_new=liquid_model.calc_a12_a21_from_gamma_inf(8.22,14.39,298.0);
        System.out.println("a12="+as_new[0]+" a21="+as_new[1]);
    }

    public void Chloroform_Heptane()
    {
        System.out.println("                TEST System Chloroform(1) /
Heptane(2)");

        // Loads Pure data from disk
        PureData DataBase=new PureData("dataBanks/PureData_final.dat");

        // Mistura de 2 componentes e lee dados unifac do disco
        "unifacgroups.txt", "interacao.txt"
        int NComp = 2;
    }

```

```

                                UniquacTests
comp puro em disco Pure cloroformo = new Pure("CLOROFORMO",DataBase); // Leio os dados do
em disco Pure heptano = new Pure("N-HEPTANO",DataBase); // Leio os dados do comp puro

Mixture m = new Mixture(NComp);
m.DefinirComp_i(0,cloroformo);
m.DefinirComp_i(1,heptano);

m.displayPure_i(0); // acetonitrile
m.displayPure_i(1); // water

UniquacModel liquid_model = new UniquacModel(m);
liquid_model.set_r_i_q_i_and_li(0,2.70,2.34);
liquid_model.set_r_i_q_i_and_li(1,5.17,4.40);

m.setT(50+273.15);

m.CoeffAii[0][0]=0;
m.CoeffAii[0][1]=-19.26;
m.CoeffAii[1][0]=-88.40;
m.CoeffAii[1][1]=0;

double aux =0.0; // mol fraction for acetonitrile
for(aux=0.0; aux <= 1.0;aux+=0.01)
{
    m.x[0]=aux; m.x[1]=1.0-aux;
    m.calcGammai();

System.out.printf("%5.5f\t%5.5f\t%5.5f\n",aux,tools.Matools.ln(m.gm[0]),tools.Matools.ln(m.gm[
1]));
}

double[] as_new=liquid_model.calc_a12_a21_from_gamma_inf(0.37,0.5,50+273.15);
System.out.println("a12="+as_new[0]+" a21="+as_new[1]);

}

static public Test suite() {
    TestSuite newSuite = new junit.framework.TestSuite();
    newSuite.addTest(new UniquacTests("Acetonitrilo_Water"));
    newSuite.addTest(new UniquacTests("Chloroform_Heptane"));
    return newSuite;
};

public static void main(String[] args)
{
    // (new PureTest("metodos")).run();
    if (args.length > 0 && args[0].startsWith("-g")) {
        junit.swingui.TestRunner.run(UniquacTests.class);
    } else {
        junit.textui.TestRunner runner = new junit.textui.TestRunner();
        System.exit(
            TestRunner.run(runner.getTest(UniquacTests.class.getName())).
                wasSuccessful() ? 0 : 1
        );
    }
}
}

```

Extensões à Livraria / Biblioteca

Neste ponto pressupõe-se a utilização da livraria parcial, ou seja, se a livraria não tiver tudo o que é pretendido implementado, então é possível utilizar o que está implementado e acrescentar na hora o que falta.

Dá-se então um exemplo extenso de um caso destes, e no anexo B, colocam-se outros exemplos a título informativo.

Este exemplo de aplicação, executa e testes diferentes:

1. Teste 1 – Determinação de Z pelas equações de estado: VdW, PR e SRK
2. Teste 2 – Teste dos coeficientes de Virial usando a equação de Lee-Kesler
3. Teste 3 – Determinação da densidade de líquido pelo modelo de Rackett
4. Teste 4 – Determinação de Correlações de líquidos pela equação de Lee-Kesler
5. Teste 5 - Determinação de Z_g , Z_l , V_g , V_l , H_r e S_r pelas equações de estado: VdW, RK, PR, SRK e Lee-Kesler

De seguida está o código que ilustra estes 5 testes, que utilizam parte da livraria para fazer estas determinações.

```

package SmithNessAbbott;

SmithNessAbbottTests

import thermo.Mixture;
import thermo.Pure;
import dataBanks.PureDataDb40;
import junit.framework.Test;
import junit.framework.TestCase;
import junit.framework.TestSuite;
import junit.textui.TestRunner;

public class SmithNessAbbottTests extends TestCase{

    public SmithNessAbbottTests(String s)
    {
        super(s);
    }

    public void test1()
    {

        // First we prepare the system
        Pure butano = PureDataDb40.lookForComponent("N-BUTANO");
        Mixture TheM = new Mixture(1);

        TheM.c[0]=butano;

        GenericEos testedModel =new RK(TheM);
        testedModel.setTeP(350.0,9.4573);

        double ZdeGas=testedModel.CalcZGas();
        double ZdeLiq=testedModel.CalcZLiq();
        double Vg = testedModel.getVg();
        double Vl = testedModel.getVl();

        System.out.println("Teste 1: EOS Z tests");
        System.out.println("Z do gas e "+ZdeGas+" volumen molar "+Vg+" m3/mol");
        System.out.println("Z do liq e "+ZdeLiq+" volumen molar "+Vl+" m3/mol");

        // Next the other models

        GenericEos thevdW = new vdW(TheM);
        GenericEos theSRK = new SRK(TheM);
        GenericEos thePR = new PR(TheM);

        thevdW.setTeP(350.0,9.4573);
        theSRK.setTeP(350.0,9.4573);
        thePR.setTeP(350.0,9.4573);

        thevdW.CalcZGas();
        thevdW.CalcZLiq();

        theSRK.CalcZGas();
        theSRK.CalcZLiq();

        thePR.CalcZGas();
        thePR.CalcZLiq();

        System.out.println(thevdW);
        System.out.println(theSRK);
        System.out.println(thePR);

    }

    public void test2()
    {
        System.out.println("Teste 2: Virial-Coefficient test");
        // First we prepare the system
        Pure butano = PureDataDb40.lookForComponent("N-BUTANO");
        Mixture TheM = new Mixture(1);

        TheM.c[0]=butano;

        GenericEos theVirial = new VirialEos(TheM);

        theVirial.setTeP(510, 25);
        theVirial.CalcZGas();
        System.out.println(theVirial);
    }
}

```

```

SmithNessAbbottTests
GenericEos LeeK = new LeeKesler(TheM);

LeeK.setTeP(510,25);
LeeK.CalcZGas();
LeeK.CalcZLiq();
System.out.println(LeeK);

LeeK.setTeP(353.03,10);
LeeK.CalcZGas();
LeeK.CalcZLiq();
System.out.println(LeeK);

System.out.println("Testing core values");
LeeKesler aux = (LeeKesler) LeeK;
aux.CalcZs(true,4.0,10.0);
System.out.println("Gas Z0="+aux.Z0+"Z1="+aux.Z1);

aux.CalcZs(false,4.0,10.0);
System.out.println("Liq Z0="+aux.Z0+"Z1="+aux.Z1);
}
public void test3()
{
    System.out.println("Teste 3: Testing Liquid Correlations");
    Pure ammonia = PureDataDb4o.lookForComponent("AMONIAO");
    ammonia.Vc=72.47/1000.0; // This value is missing in database !
    LiquidDensity vl = new LiquidDensity(ammonia,LiquidDensity.Model.Rackett);
    System.out.println("Liquid density of ammonia at 310 K is "+vl.calcvl(310,1.0)+"
n3/mol");
}

public void test4()
{
    System.out.println("Teste 4: Testing Liquid Correlations");
    Pure metano = PureDataDb4o.lookForComponent("METANO");
    Mixture TheM = new Mixture(1);
    TheM.c[0]=metano;
    LeeKesler LeeK = new LeeKesler(TheM);

    LeeK.CalcZs(false,0.4,0.4);
    LeeK.CalcCoeFFug(false);
    LeeK.CalcHres(false);
    LeeK.CalcSres(false);
    LeeK.CalcCvres(false);
    LeeK.CalcPres(false);
}

public void test5()
{
    // First we prepare the system
    Pure butano = PureDataDb4o.lookForComponent("N-BUTANO");
    Mixture TheM = new Mixture(1);
    TheM.c[0]=butano;
    GenericEos vdwModel =new vdw(TheM);
    vdwModel.setTeP(500.0,50.0);
    double ZdeGas=vdwModel.CalcZGas();
    vdwModel.Calc_All_Residuals(ZdeGas);
    GenericEos RKModel =new RK(TheM);
    RKModel.setTeP(500.0,50.0);
    ZdeGas=RKModel.CalcZGas();
    RKModel.Calc_All_Residuals(ZdeGas);
    GenericEos SRKModel =new SRK(TheM);
    SRKModel.setTeP(500.0,50.0);
    ZdeGas=SRKModel.CalcZGas();
    SRKModel.Calc_All_Residuals(ZdeGas);
}

```

```

        SmithNessAbbottTests

        GenericEos PRModel =new PR(TheM);
        PRModel.setTeP(500.0,50.0);
        ZdeGas=PRModel.CalcZGas();
        PRModel.Calc_All_Residuals(ZdeGas);

        LeeKesler LeeK = new LeeKesler(TheM);
        Boolean Gas = true;

        LeeK.setTeP(500,50);
        ZdeGas=LeeK.CalcZGas();

        LeeK.CalcHres(Gas);
        LeeK.CalcSres(Gas);

        System.out.println("Os resultados sao os seguintes\n"+
            vdwModel+RKModel+SRKModel+PRModel+LeeK);
    }

    static public Test suite() {
        TestSuite newSuite = new junit.framework.TestSuite();
        newSuite.addTest(new SmithNessAbbottTests("test1"));
        newSuite.addTest(new SmithNessAbbottTests("test2"));
        newSuite.addTest(new SmithNessAbbottTests("test3"));
        newSuite.addTest(new SmithNessAbbottTests("test4"));
        newSuite.addTest(new SmithNessAbbottTests("test5"));
        return newSuite;
    };

    public static void main(String[] args)
    {
        if (args.length > 0 && args[0].startsWith("-g")) {
            junit.swingui.TestRunner.run(SmithNessAbbottTests.class);
        } else {
            junit.textui.TestRunner runner = new junit.textui.TestRunner();
            System.exit(
                TestRunner.run(runner.getTest(SmithNessAbbottTests.class.getName())).
                    wasSuccessful() ? 0 : 1
            );
        }
    }
}

```

De seguida mostram-se os resultados obtidos nestes testes. Em qualquer um dos casos os ficheiros originais encontram-se no CD em anexo.

.id	DipprNumber	CasNumber	Composto	Formula_Empirica	FUnifac	Tc_[K]	Pc_[bar]	Zc	MW	w	RadioGiro		
	kasoc	DelHf_[J/mol]	DelGf_[J/mol]	Delta	a1	a2	a3	Mdip	LDen_[g/cm^3]	TDen_[K]	Tb_[@1atm,K]	Cp[0]	Cp[1]
	Cp[2]	Cp[3]	Vc	Eq.Pvap	Vp[0]	Vp[1]	Vp[2]	Vp[3]	Tmin_[K]	Tmax_[K]	LDEN[g/cm3]	TDEN[K]	
462	5	106-97-8	N-BUTANO	C4H10	(CH3)2:(CH2)2	425.200000	38.000000	0.274000	58.100000	0.199000			
	2.888500	NaN	NaN	NaN	6.634000	5.742000	2292.436000	-27.862000	NaN	101.400000	NaN		
	272.700000	9.490000	0.331000	-0.000111	-0.000000	NaN	1	-6.890000	1.150000	-2.000000	-		
3.130000	170.000000	425.200000	NaN	NaN									

Teste 1: EOS Z tests

Z do gas e 0.8305661734456755 volumen molar 2.5556773998645 m3/mol

Z do liq e 0.04325987300306845 volumen molar 0.1331119461514907 m3/mol

vdW Model

T = 350.0 K, P = 9.4573 bar

Zg = 0.8668206150595426 Zl = 0.061995633202505326

Vg = 2.6672334203714283 m3/mol Vl = 0.19076245064090022 m3/mol

HR = 0.0 J/mol SR=0.0 J/mol.K

SRK Model

T = 350.0 K, P = 9.4573 bar

Zg = 0.8192377440574821 Zl = 0.04150034941473181

Vg = 2.520819477775935 m3/mol Vl = 0.1276978385065993 m3/mol

HR = 0.0 J/mol SR=0.0 J/mol.K

PR Model

T = 350.0 K, P = 9.4573 bar

Zg = 0.8082347993753605 Zl = 0.036551895112471686

Vg = 2.4869630820363886 m3/mol Vl = 0.11247129397724204 m3/mol

HR = 0.0 J/mol SR=0.0 J/mol.K

.Teste 2: Virial-Coefficient test

id	DipprNumber	CasNumber	Composto	Formula_Empirica	FUnifac	Tc_[K]	Pc_[bar]	Zc	MW	w	RadioGiro		
	kasoc	DelHf_[J/mol]	DelGf_[J/mol]	Delta	a1	a2	a3	Mdip	LDen_[g/cm^3]	TDen_[K]	Tb_[@1atm,K]	Cp[0]	Cp[1]
	Cp[2]	Cp[3]	Vc	Eq.Pvap	Vp[0]	Vp[1]	Vp[2]	Vp[3]	Tmin_[K]	Tmax_[K]	LDEN[g/cm3]	TDEN[K]	
462	5	106-97-8	N-BUTANO	C4H10	(CH3)2:(CH2)2	425.200000	38.000000	0.274000	58.100000	0.199000			
	2.888500	NaN	NaN	NaN	6.634000	5.742000	2292.436000	-27.862000	NaN	101.400000	NaN		
	272.700000	9.490000	0.331000	-0.000111	-0.000000	NaN	1	-6.890000	1.150000	-2.000000	-		
3.130000	170.000000	425.200000	NaN	NaN									

Virial Model

T = 510.0 K, P = 25.0 bar

Zg = 0.8789180086539169 Zl = 0.0

Vg = 1.4907658817950338 m3/mol Vl = 0.0 m3/mol

HR = 0.0 J/mol SR=0.0 J/mol.K

LeeKesler Model

T = 510.0 K, P = 25.0 bar

Zg = 0.8722580537678896 Zl = 0.8722580537678896

Vg = 1.4794696818985391 m3/mol Vl = 1.4794696818985391 m3/mol

HR = 0.0 J/mol SR=0.0 J/mol.K

LeeKesler Model

T = 353.03 K, P = 10.0 bar

Zg = 0.7972638095275392 Zl = 0.04003814456556784

Vg = 2.340154750037865 m3/mol Vl = 0.11752126845358819 m3/mol

HR = 0.0 J/mol SR=0.0 J/mol.K

Testing core values

Gas Zo=1.1773418176753547Zl=0.2993732495154335

Liq Zo=1.1773418176753547Zl=0.2993732495154335

.Teste 3: Testing Liquid Correlations

id	DipprNumber	CasNumber	Composto	Formula_Empirica	FUnifac	Tc_[K]	Pc_[bar]	Zc	MW	w	RadioGiro		
	kasoc	DelHf_[J/mol]	DelGf_[J/mol]	Delta	a1	a2	a3	Mdip	LDen_[g/cm^3]	TDen_[K]	Tb_[@1atm,K]	Cp[0]	Cp[1]
	Cp[2]	Cp[3]	Vc	Eq.Pvap	Vp[0]	Vp[1]	Vp[2]	Vp[3]	Tmin_[K]	Tmax_[K]	LDEN[g/cm3]	TDEN[K]	
212	1911	7664-41-7	AMONIACO	H3N	NaN	405.500000	113.500000	0.244000	17.000000	0.250000	0.853300		
	6.922100	NaN	NaN	12.408000	6.152000	2363.237000	-22.621000	1.500000	26.700000	NaN			
	239.800000	27.300000	0.023800	0.000017	-0.000000	NaN	2	45.300000	4110.000000	-5.150000			
	615.000000	220.000000	405.500000	NaN	NaN								

Liquid density of ammonia at 310 K is 0.028501395371555584 m3/mol

.Teste 4: Testing Liquid Correlations

434	id	DipprNumber	CasNumber	Composto	Formula_Empirica			FUnifac	Tc_[K]	Pc_[bar]	Zc	MW	w	RadioGiro
	kasoc	DelHf_[J/mol]	DelGf_[J/mol]	Delta	a1	a2	a3	Mdip	LDen_[g/cm^3]	TDen_[K]	Tb_[@1atm,K]	Cp[0]	Cp[1]	
	Cp[2]	Cp[3]	Vc	Eq.Pvap	Vp[0]	Vp[1]	Vp[2]	Vp[3]	Tmin_[K]	Tmax_[K]	LDEN[g/cm3]	TDEN[K]		
	1	74-82-8	METANO	CH4	NaN	190.400000	46.000000	0.288000	16.000000	0.011000	1.123400			
	NaN	NaN	NaN	5.680000	5.141000	968.132000	-3.720000	NaN	52.000000	NaN	111.600000	19.300000		
462		0.052100	0.000012	-0.000000	NaN	1	-6.000000	1.190000	-0.834000	-1.230000	91.000000			
		190.400000	NaN	NaN										
	.id	DipprNumber	CasNumber	Composto	Formula_Empirica			FUnifac	Tc_[K]	Pc_[bar]	Zc	MW	w	RadioGiro
	kasoc	DelHf_[J/mol]	DelGf_[J/mol]	Delta	a1	a2	a3	Mdip	LDen_[g/cm^3]	TDen_[K]	Tb_[@1atm,K]	Cp[0]	Cp[1]	
	Cp[2]	Cp[3]	Vc	Eq.Pvap	Vp[0]	Vp[1]	Vp[2]	Vp[3]	Tmin_[K]	Tmax_[K]	LDEN[g/cm3]	TDEN[K]		
3	462	5	106-97-8	N-BUTANO	C4H10	(CH3)2:(CH2)2	425.200000	38.000000	0.274000	58.100000	0.199000			
		2.888500	NaN	NaN	NaN	6.634000	5.742000	2292.436000	-27.862000	NaN	101.400000	NaN		
		272.700000	9.490000	0.331000	-0.000111	-0.000000	NaN	1	-6.890000	1.150000	-2.000000	-		
		3.130000	170.000000	425.200000	NaN	NaN								

Os resultados sao os seguintes

vdW Model
T = 500.0 K, P = 50.0 bar
Zg = 0.661129651691551 Zl =0.0
Vg = 0.5496896376024232 m3/mol Vl = 0.0 m3/mol
HR = -3932.9937845421564 J/mol SR=-5.416864529272454 J/mol.K
RK Model
T = 500.0 K, P = 50.0 bar
Zg = 0.6852145141899956 Zl =0.0
Vg = 0.5697147556781299 m3/mol Vl = 0.0 m3/mol
HR = -4501.447338492665 J/mol SR=-6.539927753226009 J/mol.K
SRK Model
T = 500.0 K, P = 50.0 bar
Zg = 0.7221845944070002 Zl =0.0
Vg = 0.6004531591737563 m3/mol Vl = 0.0 m3/mol
HR = -4819.193567553801 J/mol SR=-7.402660607921062 J/mol.K
PR Model
T = 500.0 K, P = 50.0 bar
Zg = 0.6906753138059618 Zl =0.0
Vg = 0.5742550829108288 m3/mol Vl = 0.0 m3/mol
HR = -4982.928918873476 J/mol SR=-7.4163172804555275 J/mol.K
LeeKesler Model
T = 500.0 K, P = 50.0 bar
Zg = 0.7015055842753641 Zl =0.0
Vg = 0.5832598029899088 m3/mol Vl = 0.0 m3/mol
HR = 0.0 J/mol SR=0.0 J/mol.K

Time: 2.578

OK (5 tests)

Conclusões e Perspectivas de Trabalho Futuro

Neste trabalho começou-se por recuperar a biblioteca existente (Ekilib) e a sua base de dados. Esta por sua vez, foi verificada e foram introduzidos: o número cas, o número DIPPR e os grupos UNIFAC.

Seria também interessante introduzir as: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de formação na base de dados, para facilitar a determinação destas propriedades.

Desenvolveram-se diferentes tipos de aplicações para se poder explorar a livreria, donde podemos concluir que os resultados desta são fiáveis (aplicação equilíbrio com ajuste de parâmetros), que ela é portátil, uma vez que está programada em Java e conseguimos utilizá-la através do Matlab e que ela é extensível (aplicação extensão à livreria / biblioteca), podemos agrupar pedaços de código à livreria para determinarmos parâmetros que não estão implementados.

Conclui-se também que esta livreria constitui uma ferramenta de trabalho didáctica muito útil, pois consegue auxiliar estudantes e investigadores, a um preço nulo comparativamente com os simuladores existentes no mercado e com uma grande portabilidade que os outros simuladores não têm.

Foi efectuada uma extensa e diversa revisão bibliográfica termodinâmica para definir o que estava implementado, o que se implementou e o que se poderia implementar. Foi verificado nesta revisão, duas vias termodinâmicas, uma mais clássica que tem como base a energia livre de Gibbs e uma mais actual, que tem como base a energia livre de Helmholtz.

Foi encontrada uma equação de estado que faz a ponte entre estas duas vertentes termodinâmicas, que é a equação PRSK. Esta equação, utiliza uma relação em que a energia livre de Gibbs está em função da energia livre de Helmholtz.

De futuro seria de implementar esta equação como ponte para a vertente actual, uma vez que está já faz referência á energia livre de Helmholtz. Só posteriormente há implementação desta equação, é que seria de implementar equações tipo SAFT, que pertence já à nova vertente termodinâmica.

Ao longo desta tese, foram indicadas propriedades que ainda não estão implementadas nesta livreria, mas que de futuro poderiam ser, constituindo assim uma mais valia para esta biblioteca. Assim, as propriedades que poderiam ser implementadas são: a viscosidade, a tensão superficial, o equilíbrio químico e avanço da reacção (para efectuar cálculos em sistemas com reacção), coeficientes de virial, calor, constante dieléctrica, coeficiente de difusão, momento dipolar, entre outros.

Referências

- Aalto, M., *Fluid Phase Equil.*, 141, 1 (1997).
- Aalto, M., K. I. Keskinen, J. Aittamaa, and S. Liukkonen, *Fluid Phase Equil.*, 114, 1 (1996).
- Adachi, Y., and H. Sugie, "A New Mixing Rule-Modified Conventional Mixing Rule" *Fluid Phase Equilib.*, 28, 103_1986
- Alder, B. J., D. A. Young, and M. A. Mark, "Studies in Molecular Dynamics: X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for Square-Well Fluid" *J. Chem. Phys.*, 56, 3013_1972
- Atkins, P., Trapp, C., Cady, M., Giunta, C., "Physical Chemistry", 6th Edition, Oxford University Press (1998)
- Breedveld, G. J. F., and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 19, 783 (1973)
- Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John P. O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids", Fifth Edition, McGraw-Hill
- Carnahan, N. F., and K. E. Starling, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres" *J. Chem. Phys.*, 51, 635_1969
- Castier, M.; Galicia-Luna, L. A.; Sandler, S. I.; "Modeling the High-Pressure Behaviour of Binary Mixtures of Carbon Dioxide + Alkanols using an Excess Free Energy Mixing Rule", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 21, No. 04, 659 - 666, 2004
- Chapman, W. G., K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, "New Reference Equation of State for Associating Liquids" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709_1990
- Chen, S. S., and A. Kreglewski, "Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids: I. Pure Fluids" *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 81, 1048_1977
- Constantinou, L., and R. Gani, *AIChE J.*, 40, 1697 (1994).
- Dahl, S., A. Fredenslund, and P. Rasmussen, "The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Prediction of Gas Solubility and Vapour-Liquid Equilibria at Low and High Pressures" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1936_1991
- Dahl, S., and M. L. Michelsen, "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State" *AIChE J.*, 36, 1829_1990
- Daubert, T. E., R. P. Danner, H. M. Sibel, and C. C. Stebbins, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals, Data Compilation*, Taylor & Francis, Washington, D.C., 1997.
- Dei, Ya Song; Sadus, Richard J.; "Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria"; Journal Review; *AIChE Journal*; Swinburne University of Technology; Australia; January 2000; Vol.46, n°1
- Edmister, W. C., *Petrol. Refiner*, 37(4), 173 (1958).
- Edwards, M. N. B., and G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data*, 19, 14 (1974)
- F. A. Mato, C. Berro and A. Péneloux, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 36, pp. 259-262, 1991
- Fischer, K.; Gmehling, J.; "Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities", *Fluid Phase Equilibria* 121, 185-206, 1996
- Freitas, F. A. S., Linde, L. A. B., "Generacion de Paquetes Computacionales de Termodinamica Aplicada", Proyecto de Grado, Universidad Simon Bolívar, Sartenejas, Diciembre, 1989
- Fu, Y. H., and S. I. Sandler, "A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1897_1995
- Gambill, W. R., *Chem. Eng.*, 64(5), 263, 64(6), 243, 64(7), 263; 64(8), 257 (1957).

- Good, R. J., and C. J. Hope, "New Combining Rule for Intermolecular Distances in Intermolecular Potential Functions" *J. Chem. Phys.*, 53, 540_1970
- Guggenheim, E. A., *J. Chem. Phys.*, 13, 253 (1945).
- Hakala, R., *J. Phys. Chem.*, 71, 1880 (1967)
- Han, S. J., H. M. Lin, and K. C. Chao, "Vapour-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State" *Chem. Eng. Sci.*, 43, 2327_1988
- Hankinson, R. W., and G. H. Thomson, *AIChE J.*, 25, 653 (1979)
- Hayden, J. G., and J. P. O'Connell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14, 209 (1975).
- Hicks, C. P., and C. L. Young, "The Gas-Liquid Critical Properties of Binary Mixtures" *Chem. Rev.*, 75, 119_1975
- Hougen, O., K. M. Watson, and R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles*, pt. II, Wiley, New York, 1959.
- Huang, S. H., and M. Radosz, "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284_1990
- Huang, S. H., and M. Radosz, "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. Extension to Fluid Mixtures" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1994_1991
- Huron, M. J., and J. Vidal, "New Mixing Rules in Simple Equation of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Nonideal Mixtures" *Fluid Phase Equilib.*, 3, 255_1979
- Joback, K. G., "A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques," S. M. Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1984.
- Joback, K. G., and R. C. Reid, *Chem. Eng. Comm.*, 57, 233 (1987).
- Joffe, J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 532 (1971)
- Konttorp, M., *MS Thesis*, T. U. Delft, Netherlands, 1998
- Larsen, B. L., P. Rasmussen, and A. Fredenslund, "A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2274_1987
- Lee, B. I., and M. G. Kesler, *AIChE J.*, 21, 510 (1975).
- Leland, T. L., Jr., and P. S. Chapplear, *Ind. Eng. Chem.*, 60(7), 15 (1968)
- Lydersen, A. L., R. A. Greenkorn, and O. A. Hougen, *Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids*, Univ. Wisconsin, Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rep. 4, Madison, Wis., October 1955.
- Marrero-Marejón, J., and E. Pardillo-Fontdevila: *AIChE J.*, 45: 615 (1999)
- Michelsen, M. L., "A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equation of State" *Fluid Phase Equilib.*, 60, 213_1990
- Michelsen, Michael L.; Mollerup, Jorgen M.: *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*; Tie Line Publications; ISBN 87-989961-1-8 (2003)
- Mollerup, J., "A Note on the Derivation of Mixing Rules from Excess Gibbs Energy Models" *Fluid Phase Equilib.*, 25, 323_1986
- Nasrifar, K., and M. Moshfeghian, *Fluid Phase Equil.*, 158–160, 437 (1999).
- Orbey, N., and S. I. Sandler, "Reformulation of Wong-Sandler Mixing Rule for Cubic Equations of State" *AIChE J.*, 41, 683_1995
- Panagiotopoulos, A. Z., and R. C. Reid, "New Mixing Rule for Cubic Equation of State for Highly Polar, Asymmetric Systems" *Equation of State - Theories and Applications*, K. C. Chao and R. L. Robinson, Jr., eds., ACS Symp. Ser., 300, 571_1986

- Peng, D. Y., and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State" *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59_1976
- Pitzer, K. S., and R. F. Curl, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3427 (1955).
- Pitzer, K. S., and R. F. Curl, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2369 (1957a)
- Pitzer, K. S., and R. F. Curl, *The Thermodynamic Properties of Fluids*, Inst. Mech. Eng., London, 1957b
- Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.*, 7, 583 (1939).
- Poling, B., Prausnitz, J., O'Connell, J., "*The Properties of Gases and Liquids*", 5th Edition, McGraw-Hill (2004)
- Prausnitz, J. M., and R. D. Gunn, *AIChE J.*, 4, 430, 494 (1958)
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G., "*Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*", 3rd ed., Prentice-Hall, 1999
- Rackett, H. G., *J. Chem. Eng. Data*, 15, 514 (1970)
- Redlich, O., and J. N. S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions" *Chem. Re.*, 44, 233_1949
- Reid, R. C., and T. W. Leland, Jr., *AIChE J.*, 11, 228 (1965)
- Renon, H., and J. M. Prausnitz, "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures" *AIChE J.*, 14, 135_1968
- Sadus, R. J., "Influence of Combining Rules and Molecular Shape on the High Pressure Phase Equilibria of Binary Fluid Mixtures" *J. Phys. Chem.*, 97, 1985_1993
- Sadus, R. J., "High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures", Elsevier, Amsterdam_1992a
- Sadus, R. J., "Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Oriented", Elsevier, Amsterdam_1999
- Sandoval, R., G. Wilczek-Vera, and J. H. Vera, "Prediction of Ternary Vapour-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State" *Fluid Phase Equilib.*, 52, 119_1989
- Schwartzenuber, J., F. Galivel-Solastiouk, and H. Renon, "Representation of the Vapor-Liquid Equilibrium of the Ternary System Carbon Dioxide-Propane-Methanol and Its Binaries with a Cubic Equation of State: A New Mixing Rule" *Fluid Phase Equilib.*, 38, 217_1987
- Seader, J., Henley, E., "*Separation Process Principles*", John Wiley & Sons (1998)
- Smith, J. M., H. C. Van Ness, and M. M. Abbott: *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5th ed., New York, McGraw-Hill, 1996.
- Smith, J. M., H. C. Van Ness, and M. M. Abbott: *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th ed., New York, McGraw-Hill, 2005
- Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State" *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197_1972
- Spencer, C. F., and R. P. Danner, *J. Chem. Eng. Data*, 17, 236 (1972)
- Spencer, C. F., and S. B. Adler, *J. Chem. Eng. Data*, 23, 82 (1978)
- Stryjek, R., and J. H. Vera, "PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures" *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 323_1986a
- Stryjek, R., and J. H. Vera, "PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Non Ideal Mixtures" *Can. J. of Chem. Eng.*, 64, 334_1986b
- Tarakad, R. R., and T. E. Daubert, Pennsylvania State University, University Park, Personal Communication, 1974.
- Thomson, G. H., K. R. Brobst, and R. W. Hankinson, *AIChE J.*, 28, 671 (1982)

- van der Waals, J. H., *Z. Phys. Chem.*, 5, 133 (1890)
- Wilson, G. M., and L. V. Jasperson: "Critical Constants T_c , P_c , Estimation Based on Zero, First and Second Order Methods," AIChE Spring Meeting, New Orleans, LA, 1996.

- Wong, S. S. H., H. Orbey, and S. I. Sandler, "Equation of State Mixing Rule for Nonideal Mixtures Using Available Activity Coefficient Model Parameters and that Allows Extrapolation over Large Ranges of Temperature and Pressure" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2033_1992
- Yamada, T., and R. D. Gunn, *J. Chem. Eng. Data*, 18, 234 (1973)
- Younglove, B. A., and J. F. Ely, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 577 (1987).
- Yu, Jinglin; Wang, Shujun; Tian, Yiling; "Experimental determination and calculation of thermodynamic properties of CO₂ + octane to high temperatures and high pressures", *Fluid Phase Equilibria*, 246, 6–14, 2006

APÊNDICE A – Equações de Estado

As equações de estado têm um papel importante na engenharia química, e assumiu ainda um papel superior quando aplicadas ao estudo do equilíbrio de fases de fluidos e mistura de fluidos.

Este tipo de equações pode ser utilizado para diferentes gamas de pressão e de temperatura, assim como para misturas de diferentes componentes (desde gases leves a líquidos pesados). Também podem ser usadas para o cálculo de equilíbrio de fases: vapor-líquido, líquido-líquido e fluido super-crítico, sem dificuldades conceptuais.

A equação de estado de van der Waals, foi a primeira a prever a coexistência de vapor-líquido. Mais tarde, a equação de estado de Redlich-Kwong (1949), melhorou a precisão da equação de van der Waals, pela introdução da temperatura no termo atractivo. Soave (1972) e Peng e Robinson (1976) propuseram modificações adicionais à equação de estado, de modo a prever a pressão de vapor, a densidade de líquido e as fracções de equilíbrio, com maior precisão.

O aumento da potência dos computadores e os avanços na mecânica estatística, permitiu o desenvolvimento das equações de estado baseadas nos princípios moleculares que são exactos para fluidos e misturas reais. O desenvolvimento estatístico associado à teoria dos fluidos (SAFT), é preciso para fluidos puros e misturas de fluidos associados.

Muitas das equações de estado vantajosas, são construídas a partir da combinação de diferentes modelos de interacções intermoleculares atractivas e repulsivas. O ponto fundamental da contribuição da repulsão intermolecular é o conceito da repulsão da esfera rígida, ao passo que, nas interacções atractivas são usadas aproximações de modelos empíricos ou semi-empíricos. Polímeros e moléculas de cadeia longa podem ser tratados com precisão usando modelos de cadeias de esferas rígidas.

Equações de Estado Cúbicas

Os parâmetros a e b nas equações de estado são obtidos a partir das propriedades críticas do fluido, e a equação é então rearranjada da seguinte formam:

$$Z^3 + c_2 Z^2 + c_1 Z + c_0 = 0$$

O Z é o factor de compressibilidade do fluido, definido por $Z = P V / R T$. Ente Z assume o valor 1 no caso de um gás ideal. A equação para Z pode ser resolvida analiticamente. Como é uma equação de terceiro grau, tem três soluções possíveis. Nos casos onde se obtêm as três soluções, o valor mais elevado corresponde à solução para a fase de vapor, enquanto o valor menor corresponde à solução para a fase líquida. (a solução intermédia não tem significado

físico). Neste caso as soluções não implicam que as fases líquidas e de vapor estejam em equilíbrio. Em vez disso, uma das fases estará estável enquanto a outra estará num estado meta estável. Apenas na condição especial em que $T = T^{\text{sat}}$ e $P = P^{\text{sat}}$ é que o vapor está em equilíbrio com o líquido. Noutros casos é apenas obtida uma solução. Esta pode corresponder ao líquido, vapor ou fluido super crítico, dependendo dos valores relativos de P e P_c , e T e T_c .

Equações de Estado para Moléculas Simples

A equação de estado de Van der Waals, foi a primeira equação capaz de representar a coexistência de vapor-líquido:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \quad \text{Eq. A1}$$

Z – factor de compressibilidade ($Z=PV/RT$)
 V – volume
 P – pressão
 T – temperatura
 R – constante molar universal dos gases
 a – grau das forças de atracção entre as moléculas
 b – co-volume ocupado pelas moléculas

Se as moléculas representadas são esferas rígidas de diâmetro σ , então b é dado por:

$$b = \frac{2\pi N\sigma^3}{3} \quad \text{Eq. A2}$$

Os parâmetros a e b podem ser obtidos através das propriedades críticas dos fluidos.

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad e \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \text{Eqs. A3 e A4}$$

A equação de Van der Waals, é uma equação de estado composta por um termo atractivo e um repulsivo, que correspondem respectivamente, a interações intermoleculares atractivas e repulsivas.

Esta foi a primeira equação de estados a descrever as propriedades dos fluidos para uma grande gama de pressões. Esta prevê a existência de um ponto crítico, assim como da fase líquida. Apesar de ser um aperfeiçoamento da lei dos Gases Perfeitos, ainda não é suficientemente precisa.

Modificação do Termo Atractivo

Tabela A1 – Modificação do termo atractivo proposto pelos diferentes investigadores

Equações	Termo Atractivo (-Z)
Redlich-Kwong (RK) (1949)	$\frac{a}{RT^{1,5}(V+b)}$
Soave (SRK) (1972)	$\frac{a(T)}{RT(V+b)}$
Peng-Robinson (PR) (1976)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+b(V-b)]}$

O modelo mais importante para a modificação da equação de estado de van der Waals é a equação de Redlich-Kwong (1976), pois a equação retém o termo original da esfera rígida com a adição da dependência da temperatura no termo atractivo:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{1,5}(V+b)} \quad \text{Eq. A5}$$

Para substâncias puras, os parâmetros a e b da equação são expressos por:

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{0,4278R^2T_c^{2,5}}{P_c} \\ b = \frac{0,0867RT_c}{P_c} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Eq. A6} \\ \text{Eq. A7} \end{array}$$

A equação de estado de Redlich-Kwong pode ser usada para misturas, aplicando as regras de mistura aos parâmetros da equação de estado. Uma melhoria significativa na representação da fugacidade da mistura de gases, pode ser obtida tratando os parâmetros de interacção como parâmetros empíricos.

A equação de estado de Redlich-Kwong, pode ser utilizada para calcular as propriedades críticas de vapor-líquido de misturas binárias. Também pode ser adoptada para prever as propriedades de vapor e de líquido; as propriedades críticas e equilíbrio de fases a alta pressão de misturas binárias; as propriedades críticas vapor-líquido de misturas de hidrocarbonetos.

O sucesso da equação de estado de Redlich-Kwong, permitiu melhoramentos empíricos posteriores. Soave (1972), sugeriu substituir o termo $a/T^{1,5}$ por um mais genérico, onde é introduzido a dependência da temperatura $[a(T)]$. Assim, Soave obteve a seguinte equação:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)}{RT(V+b)} \quad \text{Eq. A8}$$

onde os parâmetros são dados pelas seguintes expressões:

$$\left\{ \begin{aligned} a(T) &= 0,4274 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \end{aligned} \right. \quad \text{Eq. A9}$$

$$\left\{ \begin{aligned} m &= 0,480 + 1,57\omega - 0,176\omega^2 \end{aligned} \right. \quad \text{Eq. A10}$$

$$\left\{ \begin{aligned} b &= 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \end{aligned} \right. \quad \text{Eq. A11}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \omega &= \text{factor acêntrico} \end{aligned} \right.$$

Em contraste com a equação original de Redlich-Kwong, a modificação efectuada por Soave permitiu prever o comportamento das misturas de fluidos na região crítica.

Esta equação ainda é frequentemente usada para prever as propriedades das substâncias puras, misturas e equilíbrio vapor-líquido. Não se espera grande precisão para espécies altamente polares ou moléculas com pontes de hidrogénio.

Peng e Robinson (1976), redefiniram $[a(T)]$ como:

$$\left\{ \begin{aligned} a(T) &= 0,45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + k \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \end{aligned} \right. \quad \text{Eq. A12}$$

$$\left\{ \begin{aligned} k &= 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26922\omega^2 \end{aligned} \right. \quad \text{Eq. A13}$$

$$\left\{ \begin{aligned} b &= 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \end{aligned} \right. \quad \text{Eq. A14}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \omega &= \text{factor acêntrico} \end{aligned} \right.$$

Reconhecendo que o factor de compressibilidade crítico da equação de Redlich-Kwong ($Z_c=0,333$) está sobrestimado, eles também propuseram uma diferente dependência do volume, dada por:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+b(V-b)]} \quad \text{Eq. A15}$$

A equação de estado de Peng-Robinson (PR) melhora a previsão dos volumes de líquido e prevê o factor de compressibilidade crítica ($Z_c=0,307$). Peng e Robinson usaram esta equação para prever a pressão de vapor e o comportamento volumétrico de sistemas de componentes simples e também para prever o comportamento volumétrico e de fases para

sistemas binários, ternários e de multicomponentes. Esta equação pode ser usada com precisão para prever a pressão de vapor de substâncias puras e as fracções de equilíbrio de misturas.

A equação de estado de Peng-Robinson (PR) demonstrou ter uma performance tão boa ou até superior à equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK).

As equações de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) são usadas frequentemente na indústria. As vantagens destas equações são: elevada precisão e facilmente representam relações entre temperatura e pressão e composição das fases em sistemas binários, ternários e multicomponente. Também são de fácil utilização pois só requerem as propriedades críticas e o factor acêntrico para os parâmetros generalizados.

Em resumo, a equação Peng-Robinson é particularmente precisa para prever as propriedades dos hidrocarbonetos, incluindo o comportamento das misturas e o equilíbrio vapor-líquido. Não se pode esperar precisão nos casos de moléculas com elevada polaridade, particularmente aquelas capazes que criar pontes de hidrogénio.

Teoria de Fluido Associado à Estatística (SAFT)

Huang e Radosz (1990) desenvolveram a equação de estado SAFT. A equação de estado SAFT conta com as forças repulsivas da esfera rígida, forças de dispersão, formação e associação de cadeias e, é apresentada como um somatório dos 4 termos da equação de Helmholtz:

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{seg}}{NkT} + \frac{A^{Cadeia}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad \text{Eq. A16}$$

onde A e A^{ideal} são a função de Helmholtz total e a função de Helmholtz de gás ideal, respectivamente, à mesma temperatura e densidade.

O termo A^{seg} representa interações segmento-segmento e pode ser calculado do seguinte modo:

$$\frac{A^{seg}}{NkT} = m \frac{A_0^{seg}}{NkT} \quad \text{onde :} \quad \frac{A_0^{seg}}{NkT} = \frac{A_0^{hs}}{NkT} + \frac{A_0^{disp}}{NkT} \quad \text{Eqs. A17 e A18}$$

onde m é o número de segmentos por cadeia, A_0^{seg} (por mole de segmentos) é a função de Helmholtz residual de segmentos esféricos não associados. O termo da esfera rígida pode ser calculado pela expressão proposta por Carnahan e Starling (1969):

$$\frac{A_0^{hs}}{NkT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad \text{Eq. A19}$$

Para o termo da dispersão, Huang e Radosz (1990) usaram séries de potências, que foram inicialmente desenvolvidas por Alder (1972) para dinâmica molecular de fluidos:

$$\frac{A_0^{disp}}{NkT} = \sum_i \sum_j D_{ij} \left[\frac{u}{kT} \right]^i \left[\frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad \text{Eq. A20}$$

onde D_{ij} são as constantes universais que foram definidas para prever pressão-volume-temperatura, energia interna e o segundo coeficiente viral para o Árgon, por Chen e Kreglewski (1977) e u/k é a temperatura dependente da energia de dispersão para interações entre segmentos.

O termo A^{cadeia} está presente para referir as ligações covalentes de formação das cadeias e, pode ser determinado por:

$$\frac{A^{cadeia}}{NkT} = (1-m) \ln \frac{1-\eta/2}{(1-\eta)^3} \quad \text{Eq. A21}$$

O termo A^{assoc} é a função de Helmholtz modificada para a associação e pode ser calculado para componentes puros por:

$$\frac{A^{assoc}}{NkT} = \sum_{\alpha} \left[\ln X_{\alpha} - \frac{X_{\alpha}}{2} \right] + \frac{1}{2} M \quad \text{Eq. A22}$$

onde M é o número de associações em cada molécula, X_{α} é a fracção molar de moléculas que não está ligada no ponto de associação α (pontos de associação na molécula).

Huang e Radosz (1990) também deram à equação SAFT os termos do factor de compressibilidade:

$$Z = 1 + Z^{hs} + Z^{disp} + Z^{cadeia} + Z^{assoc} \quad \text{onde} \quad \begin{cases} Z^{hs} = m \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \\ Z^{disp} = m \sum_i \sum_j j D_{ij} \left[\frac{u}{kT} \right]^i \left[\frac{\eta}{\tau} \right]^j \\ Z^{cadeia} = (1-m) \frac{\left(\frac{5}{2}\right)\eta - \eta^2}{(1-\eta)\left[1 - \left(\frac{1}{2}\right)\eta\right]} \\ Z^{assoc} = \rho \sum_A \left(\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \end{cases}$$

Eqs. A23, A24, A25, A26 e A27 respectivamente

Chapman (1990) relatou que a simulação molecular do modelo desenvolvido era precisa a todos os níveis: para a associação de esferas, associação de mistura de esferas e cadeias não

associadas até $m=8$. Huang e Radosz (1990, 1991) testaram a sua equação SAFT a mais de 100 fluidos reais para correlacionar o equilíbrio vapor-líquido. Também demonstraram que a equação SAFT era aplicável a moléculas grandes, pequenas, polidispersas e associadas, em toda a gama de densidades.

Huang e Radosz (1991), concluíram que as regras de mistura para os termos: esferas rígidas, cadeia e associação, não eram necessários quando se usavam expressões rigorosas de mecânica estatística. Sendo assim, só o termo de dispersão é que requer as regras de mistura

Teoria de Fluido Associado à Estatística Simplificada (SSAFT)

Fu e Sandler (1995) simplificaram a equação SAFT, modificando o termo de dispersão desta equação, em que a contribuição das interações de dispersão são dadas pela expressão:

$$Z^{disp} = -mZ_M \left(\frac{V^* Y}{V_s + V^* Y} \right) \quad \text{Eq.28}$$

permanecendo os restantes termos da equação iguais ao da equação SAFT.

Para componentes puros, a equação de estado SSAFT foram obtidos ajustando os dados obtidos experimentalmente e teoricamente para a pressão de vapor e para a densidade de líquido. Estes resultados mostraram que a equação SSAFT é ligeiramente mais exacta que a equação original SAFT.

A comparação feita por Fu e Sandler (1995) destas duas equações provou que para misturas binárias a equação SSAFT origina melhores correlações de resultados que a equação SAFT, e é mais fácil de utilizar.

Relações entre as Diferentes Equações de Estado

As novas equações de estado (SAFT e SSAFT) não passam de modificações ou combinações das equações já existentes, e são formadas pela contribuição das interações repulsivas e atractivas das moléculas. Estas equações têm como base a função da energia livre de Helmholtz, ao passo que as equações de estado iniciais são baseadas em correcções aos desvios à idealidade.

Como se sabe, a equação de van der Waals não pode prever a coexistência vapor-líquido para fluidos puros. Em contraste, com a adição de parâmetros de ajuste e a dependência

da temperatura no termo atractivo, as equações de estado de Peng-Robinson, Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong resultam em correlações precisas da pressão de vapor.

A baixas pressões, as equações de estado empíricas e teóricas podem ser usadas, pelo menos qualitativamente, para prever equilíbrios de fase. Na região de equilíbrio, os parâmetros otimizados das equações empíricas, não conferem uma superior precisão dos dados em relação às equações teóricas. Nas misturas multicomponentes, as equações empíricas falham invariavelmente a prever o comportamento das fases a altas pressões (Sadus, 1992a).

Outra fraqueza das equações de estado empíricas é relacionado com a inadequação do termo repulsivo de Van der Waals, que não pode ser usado para calcular uma gama completa de fases de equilíbrio de misturas.

A simulação molecular (Sadus, 1999) tem um papel cada vez mais importante na validação das previsões de resultados das equações de estado. A simulação molecular dá-nos os dados exactos para testar a precisão dos resultados teóricos.

Esta nova vertente de equações de estado, no futuro poderia ser implementada nesta livraria, devido á sua complexidade de cálculos, onde a simulação daria uma grande ajuda tanto a nível de simplicidade de trabalho com em poupança de tempo.

Regras de Mistura

Entre os anos 1950 e 1975, surgiram dois grandes desenvolvimentos que convenceram os engenheiros químicos a usar uma equação de estado para equilíbrios de fase, sobretudo para equilíbrios líquido-vapor. Primeiro, em meados dos anos 50, vários autores sugeriram que as equações de estados de misturas de componentes puros modificadas poderiam ser mais melhoradas ao introduzir uma constante binária às leis de misturas, que relacionam as constantes para as misturas com as constantes dos componentes puros constituintes.

A grande utilidade das equações de estado para fases de equilíbrio é o cálculo envolvendo misturas. A suposição inerente no cálculo é que a mesma equação de estado usada para fluidos puros ser usada para misturas, isto se tivermos modo de obter os parâmetros da mistura satisfatoriamente. Normalmente os parâmetros da mistura são obtidos através das regras de mistura e combinação destas, as quais relacionam as propriedades dos componentes puros aos deles na mistura. Os principais parâmetros são a e b e, têm um significado físico real.

A regra de mistura mais simples é a média linear dos parâmetros da equação de estado:

$$a = \sum_i x_i a_i \quad e \quad b = \sum_i x_i b_i \quad \text{Eq. A29}$$

As regras de mistura de van der Waals são as mais usadas para um fluido prescrito:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad e \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad \text{Eqs. A30 e A31}$$

onde a_{ij} e b_{ij} são as constantes da equação para o componente puro i e, os parâmetros cruzados a_{ij} e b_{ij} são determinados por uma regra combinatória com ou sem os parâmetros binários. Estas equações são adequadas para calcular o comportamento de fases de misturas de componentes polares e não polares (Peng e Robinson, 1976; Han, 1988).

As regras de mistura de van der Waals dão os melhores resultados para sistemas não polares. Para sistemas que contêm substâncias fortemente polares, tais como: álcoois, água e acetona, as regras de mistura de van der Waals não têm um rendimento razoável no que respeita aos resultados de equilíbrio vapor-líquido.

Muitos investigadores (Adachi e Sugie, 1986; Panagiotopoulos e Reid, 1986; Stryjek e Vera, 1986a; Stryjek e Vera, 1986b; Schwartzenruber, 1987; Sandoval, 1989) propuseram modificações nos parâmetros da regra de mistura de van der Waals. A aproximação mais comum é incluir a dependência da composição na interacção binária do parâmetro a e deixar o parâmetro b igual. Alguns destes exemplos podem ser sumariados na tabela seguinte:

Tabela A2 - Termo a_{ij} do parâmetro a da regra de mistura de van der Waals propostos pelos diferentes investigadores

Referência	Termo a_{ij} do parâmetro a da regra de mistura de van der Waals
Adachi e Sugie (1986)	$(a_{ii} a_{jj})^{1/2} [1 - l_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j)]$
Panagiotopoulos e Reid (1986)	$(a_{ii} a_{jj})^{1/2} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$
Stryjek e Vera (1986a) (Margules-type)	$(a_{ii} a_{jj})^{1/2} [1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}]$
Stryjek e Vera (1986b) (Van Laar-type)	$(a_{ii} a_{jj})^{1/2} \left[1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right]$
Schwartzenruber (1987)	$(a_{ii} a_{jj})^{1/2} \left[1 - k_{ij} - l_{ij} \frac{m_{ij} x_i - m_{ji} x_j}{x_i m_{ij} + x_j m_{ji}} (x_i + x_j) \right]$
	$k_{ji} = k_{ij}; l_{ji} = -l_{ij}; m_{ji} = 1 - m_{ij}; k_{11} = l_{11} = 0$
Sandoval (1989)	$(a_{ii} a_{jj})^{1/2} [1 - (k_{ij} x_i + k_{ji} x_j) - 0,5(k_{ij} + k_{ji})(1 - x_i - x_j)]$

Adachi e Sugie (1986) mostraram que a regra de mistura deles pode ser aplicada a sistemas binários e ternários que contêm substâncias fortemente polares.

Regras de Mistura a partir de Modelos da Energia de Gibbs

Huron e Vidal (1979) sugeriram um método para derivar as regras de mistura para as equações de estado, a partir de modelos para o excesso da energia de Gibbs. O método deles assenta em três suposições: a primeira, assume que o excesso da energia de Gibbs calculada a partir duma equação de estado a uma pressão infinita é igual ao excesso da energia de Gibbs calculada a partir de um modelo para o coeficiente de actividade da fase líquida; a segunda, assume que o co-volume do parâmetro b é igual ao volume V a uma pressão infinita; a terceira, assume que o volume em excesso é zero. Usando a equação de estado SRK e aplicando as regras de mistura mais comuns, a expressão resultante para o parâmetro a é:

$$a = b \left[\sum_{i=1}^n x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} - \frac{g_{\infty}^E}{\ln 2} \right] \quad \text{Eq. A32}$$

onde g_{∞}^E é o valor do excesso da energia de Gibbs a uma pressão infinita e pode ser calculada através da seguinte expressão (Renon e Prausnitz, 1968):

$$g_{\infty}^E = \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \right) \quad \text{onde} \quad \begin{cases} C_{ji} = g_{ji} - g_{ii} \\ G_{ji} = b_j \exp \left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT} \right) \end{cases} \quad \text{Eqs. A33 e A34}$$

onde g_{ji} e g_{ii} são as energias de interacção das moléculas e α_{ji} é o parâmetro de acaso. Assim, fazendo as substituições nas equações obtemos a expressão final do parâmetro a para a regra de mistura de Huron e Vidal e, esta é dada por:

$$a = b \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{a_{ii}}{b_{ii}} - \frac{1}{\ln 2} \frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \right] \quad \text{Eq. A35}$$

onde α_{ji} , C_{ij} e C_{ji} são três parâmetros ajustáveis. Quando $\alpha_{ji} = 0$, a regra de mistura de Huron e Vidal é reduzida á regra de mistura de van der Waals. A regra de mistura de Huron e Vidal, tornou possível prever, com boa precisão, o equilíbrio líquido-vapor de sistemas não ideais. Também pode ser aplicada a sistemas assimétricos e substâncias polares. A falha desta regra

de mistura é que perto da pressão atmosférica o excesso da energia de Gibbs da equação de estado difere da mesma a pressão infinita.

Mollerup (1986) modificou a equação da regra de mistura de Huron e Vidal, mantendo o volume em excesso igual a zero, mas o parâmetro a da mistura é uma evolução da expressão do excesso da energia livre á pressão zero:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) \left(\frac{f_i}{f} \right) - \frac{G_f}{f} + \left(\frac{RT}{f} \right) \left(\sum_i x_i \ln \left[f_c \frac{b_i}{b} \right] \right) \quad \text{Eq. A36}$$

onde

$$\left\{ \begin{array}{l} f_i = \frac{b_i}{v_i} \\ f = \frac{b}{v} \\ f_c = \frac{\left(\frac{v_i}{b_i} - 1 \right)}{\left(\frac{v}{b} - 1 \right)} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Eq. A37} \\ \text{Eq. A38} \\ \text{Eq. A39} \end{array}$$

Esta regra de mistura depende do volume da fase líquida da mistura e dos seus componentes individuais, o que são dependências menos restritas do que as suposições feitas por Huron e Vidal.

Usando a referência da pressão zero e a equação de estado SRK, Michelsen e Dahl (Michelsen, 1990; Dahl e Michelsen, 1990) modificaram a regra de mistura de Huron e Vidal obtendo uma nova regra de mistura a que chamaram a regra de mistura de Huron e Vidal modificada de primeira ordem (MHV1):

$$\alpha = \sum_{i=1}^n x_i \alpha_{ii} + \frac{1}{q_1} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \right] \quad \text{onde} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{a}{bRT} \\ b = \sum_{i=1}^n x_i b_{ii} \\ \alpha_{ii} = \frac{a_{ii}}{b_{ii} RT} \end{array} \right. \quad \text{Eqs. A40, A41, A42 e A43}$$

com o valor recomendado de $q_1 = -0,593$. Para além desta regra, Dahl e Michelsen (1990) modificaram a regra de mistura de Huron e Vidal obtendo outra regra de mistura a que chamaram a regra de mistura de Huron e Vidal modificada de segunda ordem (MHV2):

$$q_1 \left(\alpha - \sum_{i=1}^n x_i \alpha_{ii} \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_{i=1}^n x_i \alpha_{ii}^2 \right) = \frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \quad \text{Eq. A44}$$

com os valores sugeridos de $q_1 = -0,478$ e $q_2 = -0,0047$.

Dahl e Michelsen (1990) utilizaram a MHV2 para prever o equilíbrio vapor-líquido a alta pressão quando usada em combinação com o parâmetro tabelado da UNIFAC modificada (Larsen, 1987), donde obtiveram resultados satisfatórios. Dahl (1991) demonstrou que a MHV2 também é capaz de prever o equilíbrio vapor-líquido do sistema binário gás-solvente e de misturas multicomponente, usando o parâmetro para interações gás-solvente com o parâmetro tabelado da UNIFAC modificada (Larsen, 1987).

Wong e Sandler (1992) usaram a função de Helmholtz para desenvolver regras de mistura que satisfaça a segunda condição viral. Os parâmetros de mistura a e b , para uma equação de estado são:

$$a = b \left[\sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \right] ; \quad b = \frac{\sum \sum x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \frac{A_\infty^E}{RT} - \sum x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right)} \quad \text{Eqs. A45 e A46}$$

onde C é a constante dependente da equação de estado escolhida (Peng-Robinson: $C = 1/\sqrt{2} \ln(\sqrt{2}-1)$) e A_∞^E é o excesso da função de Helmholtz a pressão infinita, e:

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{(1 - k_{ij})}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] \quad \text{Eq. A47}$$

onde k_{ij} é o parâmetro de interação binário.

Wong e Sandler (1992) testaram as regras de mistura e concluíram que elas eram razoáveis para descrever o comportamento das fases de sistemas binários e ternários simples e complexos. Também demonstraram que estas regras de misturas podem ser usadas para misturas não ideais. As regras de mistura Wong-Sandler e MHV2 podem ser usadas para prever o equilíbrio vapor-líquido a alta pressão a partir de dados a baixa pressão.

Orbey e Sandler (1995) reformularam a regra de mistura Wong-Sandler, mantendo a restante equação e, reescrevendo o termo da segunda condição viral, dado por:

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} - \frac{\sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})}{RT} \quad \text{Eq. A48}$$

Orbey e Sandler (1995) testaram a nova reformulação da regra de mistura e mostraram que era capaz de prever o equilíbrio vapor-líquido de vários sistemas complexos de misturas binárias e multicomponente, para várias gamas de pressão e temperatura.

Regras de Combinação

Os termos cruzados a_{ij} e b_{ij} têm que ser estudados. Eles podem ser determinados pelas regras de combinação apropriadas. A contribuição das interações moleculares às interações das ligações representam energia (ϵ) e o diâmetro da esfera rígida (σ), e podem ser obtidos por:

$$\begin{cases} \epsilon_{ij} = \xi_{ij} \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \\ \sigma_{ij} = \zeta_{ij} \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2} \end{cases} \quad \text{Eqs. A49 e A50}$$

Os termos ξ_{ij} (também definidos por: $1-k_{ij}$) e ζ_{ij} (também definidos por: $1-l_{ij}$), são parâmetros ajustáveis que são usados para otimizar a concordância entre a teoria e a prática. O termo ξ_{ij} é necessário porque pode ser interpretado como reflexo de força das interações de ligação, excepto de misturas simples com moléculas de tamanho similar. Esta interpretação é suportada pelo facto de que os valores de ξ_{ij} são obtidos a partir da análise das propriedades críticas de misturas binárias.

Nos termos dos parâmetros das equações de estado, as expressões equivalentes para as regras de combinação, são dadas por:

$$\begin{cases} a_{ij} = \xi_{ij} b_{ij} \sqrt{\frac{a_{ii} a_{jj}}{b_{ii} b_{jj}}} \\ b_{ij} = \zeta_{ij} \frac{\left(b_{ii}^{1/3} + b_{jj}^{1/3}\right)^3}{8} \end{cases} \quad \text{Eqs. A51 e A52}$$

onde a regra para b_{ij} é referida como a regra de Lorentz (Hicks e Young, 1975; Sadus, 1992a). De um modo mais frequente, os parâmetros da equação de estado são obtidos por:

$$\begin{cases} a_{ij} = \xi_{ij} b_{ij} \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \\ b_{ij} = \zeta_{ij} \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \end{cases} \quad \text{Eqs. A53 e A54}$$

onde a regra de combinação para a_{ij} é referida como a regra de combinação de van der Waals. Os parâmetros a e b têm unidades de energia x volume e volumes, respectivamente e, ϵ e σ têm unidades de energia e distância, respectivamente.

Outra regra de combinação para b_{ij} é a regra geométrica proposta por Good e Hope (1970):

$$b_{ij} = \zeta_{ij} \sqrt{b_{ii} b_{jj}} \quad \text{Eq. A55}$$

Para moléculas do mesmo tamanho, estas três regras de combinação, originam o mesmo resultado, mas as discrepâncias aumentam substancialmente para misturas com moléculas com tamanho muito diferente. Sadus (1993) propôs uma alternativa á regra de combinação para b_{ij} :

$$b_{ij} = \left[\frac{1}{4} \left(2^{1/3} \right) \right] \left(b_{ii}^{1/3} + b_{jj}^{1/3} \right)^2 (b_{ii} + b_{jj})^{1/3} \quad \text{Eq. A56}$$

Esta regra de combinação é a que prevê os melhores resultados quando comparada com as outras regras de combinação (Lorentz, aritmética e geométrica).

UNIFAC

Há mais de cem anos, Margules propôs uma equação que relaciona o equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário isotérmico com séries de potências na fracção molar de fase líquida para representar $\ln \gamma_1$, onde γ_1 é o coeficiente de actividade do componente 1. O coeficiente de actividade do componente 2, γ_2 , é então obtido da equação de Gibbs-Duhem sem requerer parâmetros adicionais. Cerca de 15 anos mais tarde, van Laar derivou equações para $\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$ baseadas na equação de estados original de van der Waals. Depois de introduzir simplificações para os casos de líquidos a pressões modestas (sem alteração de volume após mistura isotérmica), van Laar assumiu que a entropia isotérmica da mistura a volume constante é igual à de uma solução ideal.

Por volta de 1930, Hildebrand e Scatchard apresentar derivações semelhantes à de van Laar, mas, em vez da constante a de van der Waals, usaram o conceito de densidade de energia coesiva, que representa a energia necessária para vaporizar uma unidade de volume de líquido. A raiz quadrada da densidade de energia coesiva, é o parâmetro de solubilidade δ .

A teoria da solução normal não teve grande influência na termodinâmica da engenharia química até cerca de 25 anos após a sua publicação. Para tornar a teoria mais flexível, o pressuposto da média geométrica foi corrigido introduzindo um único coeficiente binário I_{12} que melhorou bastante a concordância com os resultados experimentais.

Quando a teoria da solução normal modificada para misturas líquidas foi combinada com a equação de estados de Redlich-Kwong para misturas de vapor, foi possível relacionar um grande grupo de dados de equilíbrios líquido-vapor para misturas de hidrocarbonetos, incluindo

as misturas a altas pressões encontradas nas indústrias de petróleo e gás natural. A correlação resultante de Chao-Seader foi usada extensivamente pela indústria até ser substituída por outros métodos simplificados, baseados na equação de estados cúbica aplicada a todas as fases fluidas.

Até cerca de 1964, a maioria das aplicações dos coeficientes de actividade em engenharia química baseavam-se nas equações de Margules ou de van Laar. Em 1946, Wohl demonstrou como é possível derivar sistematicamente os coeficientes de actividade a partir de um modelo onde a energia de Gibbs em excesso molar varia em função da composição da fase líquida.

Para misturas líquido-líquido contendo pontes de hidrogénio ou ligações fortemente polares, as equações de van Laar para os coeficientes de actividade são poucos satisfatórias, sobretudo quando aplicadas ao equilíbrio líquido-líquido de multicomponentes. Nestes casos pode-se aplicar as equações de Margules. Porém, para obter uma boa correspondência com os resultados experimentais em sistemas ternários (ou superiores) é necessário usar coeficientes empíricos.

Em 1964 Wilson usou um método diferente para derivar uma equação para a energia de Gibbs em excesso molar baseado na expressão teórica de Flory. Com duas constantes binárias por mistura binária, a equação de Wilson para a energia de Gibbs em excesso molar é mais eficiente que as equações anteriores, especialmente para equilíbrios vapor-líquido em que um ou mais componentes podem formar pontes de hidrogénio. Contudo a equação de Wilson só pode ser usada para equilíbrios líquido-líquido binários com mais um parâmetro adicional.

Encorajado pelo conceito de Wilson da composição local, surgiram dois modelos aplicando conceitos semelhantes que são generalistas para misturas multicomponentes sem parâmetros adicionais, e podem ser usados para equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido: Renon propôs o modelo NRTL e Abram propôs o modelo UNIQUAC. As equações UNIQUAC utilizam apenas dois parâmetros ajustáveis por binário. Como a parte configuracional da entropia em excesso se baseia na expressão de Flory para misturas não homogêneas de curtas e longas cadeias moleculares, o UNIQUAC é directamente aplicável a misturas líquidas com polímeros.

O efeito da temperatura representa um problema na aplicação de modelos de coeficientes de actividade, uma vez que os parâmetros binários (ou de ordem superior) ajustáveis dependem da temperatura. Embora a termodinâmica forneça as equações exactas que relacionam a temperatura com o excesso de entalpia ou de entropia da mistura, estas são poucos úteis devido à dificuldade de medir estas propriedades. Contudo, para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor o efeito da temperatura nos coeficientes de actividade é pouco

significativo (que é normalmente negligenciada). No caso particular de equilíbrios líquido-líquido o efeito da temperatura já é significativo. Porém ainda não existem modelos suficientemente fiáveis que contabilizem o efeito da temperatura.

A pressões moderadas, a solubilidade de um gás j no líquido i é dado pelas constantes de Henry (H_{ij}), que dependem da temperatura. Para alguns sistemas apolares, pode-se estimar as constantes de Henry com as relações de Hildebrand ou Shair baseadas nos parâmetros de solubilidade. O efeito da temperatura na solubilidade do gás depende em grande parte do efeito da temperatura na densidade do solvente.

Como por vezes é difícil medir algumas propriedades termodinâmicas das misturas, tem-se procurado estimar estas propriedades a partir das estruturas moleculares conhecidas. Se dividirmos uma molécula nos seus grupos constituintes, podemos assumir que cada grupo contribui para a definição de uma determinada propriedade termodinâmica, como o volume molar ou o ponto de ebulição. Quando o modelo UNIQUAC para os coeficientes de actividade foi modificado para contabilizar as contribuições dos grupos constituintes, resultou no modelo UNIFAC. O UNIFAC é simples de utilizar porque não requer dados experimentais das misturas, apesar das suas limitações, especialmente para soluções diluídas. Numerosas modificações empíricas, incluindo alguns parâmetros que dependem da temperatura, melhoraram a precisão do modelo UNIFAC no cálculo dos coeficientes de actividade em misturas líquidas binárias ou multicomponentes de líquidos subcríticos típicos, incluindo hidrocarbonetos, petroquímicos e água. Embora o UNIFAC consiga fornecer bons resultados, como todos os métodos de contribuição de grupos constituintes, é pouco fiável nos casos particulares de misturas de líquidos onde as moléculas de um ou mais componentes têm um ou mais grupos polares próximos (como por exemplo o glicol etileno). Como os parâmetros UNIFAC são obtidos de dados binários de equilíbrio líquido vapor, as previsões UNIFAC são úteis apenas para equilíbrios líquido-vapor, e não para equilíbrios líquido-líquido. As equações UNIFAC para equilíbrios líquido-líquido são úteis apenas para previsões semi-quantitativas (Poling e al., 2001). No entanto, é possível melhores resultados quando os parâmetros são obtidos por técnicas de regressão aplicadas a classes limitadas de misturas.

PRSV

A equação de estados PRSV pode ser considerada uma extensão da equação de Peng-Robinson. Esta é expressa pela pressão P do sistema como função da temperatura T e do volume v :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} \quad \text{Eq. A57}$$

Os parâmetros a e b são obtidos pelas seguintes equações:

$$a_{ii} = \frac{0.477235R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha_{PR,i} \quad \text{Eq. A58}$$

e

$$b_i = \frac{0.077796RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad \text{Eq. A59}$$

Com

$$\alpha_{PR,i} = \left[1 + k_i \left(1 - \sqrt{T_{R_i}} \right) \right]^2 \quad \text{Eq. A60}$$

Onde a temperatura reduzida é:

$$T_{R_i} = T / T_{c_i} \quad \text{Eq. A61}$$

Na equação de estados PRSV k_i é dado por:

$$k_i = k_{0_i} + k_{1_i} \left(1 + \sqrt{T_{R_i}} \right) (0.7 - T_{R_i}) \quad \text{Eq. A62}$$

onde

$$k_{0_i} = 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i^2 + 0.0196554\omega_i^3 \quad \text{Eq. A63}$$

e k_{1_i} é um parâmetro característico de cada componente. (Castier, M.; Galicia-Luna, L. A. Sandler, S. I., 2004)

Esta equação de estado não deve ser utilizada para altas pressões, pois os resultados não vão ser precisos. Também não dá valores com exactidão para equilíbrios líquido-vapor com fluidos super críticos. (Yu, Jinglin; Wang, Shujun; Tian, Yiling; 2006)

Podemos verificar que esta equação é muito similar à de Peng-Robinson, podendo ser facilmente implementada na livreria, se bem que o facto de ter um parâmetro característico para cada componente, seria necessário a implementação desses parâmetros na base de dados, o que implicaria para além da programação em código da equação de estado, a inserção dos dados na base de dados.

PSRK

Com a introdução das funções em excesso nas equações de estado, pretendeu-se descrever as interações intermoleculares derivadas do comportamento da fase líquida e também da fase de vapor.

A equação de estado PRSK expressa a pressão P do sistema como função da temperatura T e do volume v :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad \text{Eq. A64}$$

A energia residual molar de Helmholtz pode ser calculada por:

$$A^R = A - A^{id} = \int_{v=\infty}^v -Pdv + \int_{v=\infty}^v \frac{RT}{v} dv = RT \left[\ln \frac{v}{v-b} - \frac{a}{bRT} \ln \frac{v+b}{v} \right] \quad \text{Eq. A65}$$

Recorrendo à variável auxiliar u , definida por:

$$u = \frac{v}{b} \quad \text{Eq. A66}$$

Obtém-se a simplificação da Eq. A65

$$\frac{A^R}{RT} = \ln \frac{u}{u-1} - \frac{a}{bRT} \ln \frac{u+1}{u} \quad \text{Eq. A67}$$

E a definição para a energia em excesso de Helmholtz é:

$$A^E = A^R - \sum x_i A_i^R \quad \text{Eq. A68}$$

Assim obtém-se a seguinte relação para a energia em excesso de Helmholtz:

$$\frac{A^E}{RT} = \ln \frac{u}{u-1} - \frac{a}{bRT} \ln \frac{u+1}{u} - \sum x_i \left[\ln \frac{u_i}{u_i-1} - \frac{a_{ii}}{b_i RT} \ln \frac{u_i+1}{u_i} \right] \quad \text{Eq. A69}$$

Assumindo que:

$$u = u_i = \frac{v^L}{b} = \frac{v_i^L}{b_i} \quad \text{Eq. A70}$$

é constante, e utilizando uma lei das misturas linear para o parametro b :

$$b = \sum x_i b_i \quad \text{Eq. A71}$$

Pode-se simplificar a Eq. A69 para:

$$\frac{a}{bRT} = \sum x_i \frac{a_{ii}}{b_i RT} + \frac{\frac{A^E}{RT}}{\ln \frac{u}{u+1}} \quad \text{Eq. A72}$$

Esta dedução assenta em dois pressupostos:

- o volume em excesso é negligenciável ($v^E=0$)
- a variável auxiliar u assume um valor constante ($u=\text{const}$)

A relação geral entre A^E (necessária) e G^E (calculada segundo o procedimento anterior) pode ser obtida da própria definição da energia de Gibbs em excesso.

$$G^E = G^R - \sum x_i G_i^R \quad \text{Eq. A73}$$

Aplicando a energia residual de Gibbs:

$$G^R = G - G^{id} = RT \left(\frac{Pv}{RT} - 1 - \ln \frac{Pv}{RT} \right) + A^R \quad \text{Eq. A74}$$

Para a fase líquida, a energia de Gibbs em excesso está relacionada com a energia de Helmholtz em excesso:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{Pv}{RT} - 1 - \ln \frac{Pv}{RT} - \sum x_i \left(\frac{Pv_i^L}{RT} - 1 - \ln \frac{Pv_i^L}{RT} \right) + \frac{A^E}{RT} \quad \text{Eq. A75}$$

A pressão e temperatura constante, pode-se ainda simplificar para:

$$\frac{G^E}{RT} - \frac{A^E}{RT} = \frac{P(v - \sum x_i v_i^L)}{RT} - \sum x_i \ln \frac{v}{v_i^L} = \frac{Pv^E}{RT} - \sum x_i \ln \frac{v}{v_i^L} \quad \text{Eq. A76}$$

Apesar do sucesso na aplicação da equação de estados PSRK para vários sistemas, também existem algumas limitações:

- As soluções aquosas alcalinas não são descritas correctamente por esta equação de estado (como ocorre com o UNIFAC, que também não é muito preciso para este tipo de soluções).
- Em sistemas com grandes diferenças na dimensão molecular dos componentes (uma molécula 15 a 20 vezes superior à outra) o resultado da pressão à temperatura de ebulição é demasiado elevado em comparação com os dados experimentais. (Fischer, K.; Gmehling, J.; 1996)

APÊNDICE B – Apresentação de Cálculos e Código das Aplicações dadas

Equilíbrio com Ajuste de Parâmetros

Os cálculos desta aplicação encontram-se em ficheiros no CD anexo a esta tese.

Equilíbrio de Misturas

Os cálculos desta aplicação encontram-se em ficheiros no CD anexo a esta tese.

Cálculo de Equilíbrio utilizando Kij

11/7/07 3:14 AM C:\Programas\University of Aveiro\Thermolib\teste.m

1 of 2

```
preparar_javapath;
import thermolib.thermo.*
import thermolib.dataBanks.*

basedata = dataBanks.PureData('dataBanks/PureData.dat');
CO2 = basedata.loadPure('DIOXIDO_DE_CARBONO');
N_OCTANO= basedata.loadPure('N-OCTANO');

M = thermo.MixtureStream(); % o default e 2 componentes

M.c(1)=CO2; % em Matlab os indices començam sempre em 1
M.c(2)=N_OCTANO;

M.setModeloGas(thermo.ModeloGas.PengR);
M.setModeloLiq(thermo.ModeloLiq.EOSasGas);
M.setZ_1(0,0.11);
M.setZ_1(1,0.89);
% Temperatura da corrente
M.setT(313.5); % K

ErrodoCalculo=M.BubbleP(); % ponto de ebulicao com T conhecido e composicao de liq 0.11
/0.89 de liq
M.printMixtureStream();

M.BubbleT(4.0,[0.5,0.5]); % ponto de ebulicao com P conhecido e composicao de liq 0.5
/0.5 posso ignorar se tivemos erro?
M.printMixtureStream();

M.DewT(4.0,[0.5,0.5]); % ponto de condensacao com P conhecido e composicao do gas
0.5/0.5
M.printMixtureStream();

M.DewP(400,[0.2,0.8]); % ponto de condensacao com P conhecido e composicao do gas
0.5/0.5
M.printMixtureStream();

M.Flash(398.0,M.P,M.z); % se baixo um pouco a temperatura, devo ter duas fases
M.printMixtureStream();

%Agora tentamos fazer um grafico Pxy a T=303.15
%e pomos uns Kij
M.setT(303.5);
Kij=M.getKij();
Kij(1,2)=0.115;
Kij(2,1)=Kij(1,2);
M.setKij(Kij); % Da erro de memoria se tentamos meter directamente uma matriz obtida de
Matlab
%ao obter o Kij com a função getKij deixei de ter quedas do Matlab
x=0.0001:0.02:0.9999; % fracao do CO2 no liquido, nao funciona ainda com 0 e 1 exactos
PxyB=zeros(1,length(x));
PxyR=zeros(1,length(x));
yco2B=zeros(1,length(x));
xco2R=zeros(1,length(x));
for i=1:length(x)
    xco2=x(i);xnC8=1-xco2;
```



```

M.setZ_1(0,xco2); % os dados novos em composicao sempre entra por Z
M.setZ_1(1,xnC8);
ErroDeCalculo=M.BubbleP();
if true % ainda nao consigo utilizar a condicao do Erro
    PxyB(1)=M.P;
    aux=M.getY(); % falta definir uma funcao por componente
    yco2B(1)=aux(1);
else
    PxyB(1)=NaN;
    yco2B(1)=NaN;
end
M.setZ_1(0,xco2); % os dados novos em composicao sempre entra por Z
M.setZ_1(1,xnC8);
ErroDeCalculo=M.DewP();
if true
    PxyR(1)=M.P;
    aux=M.getX(); % falta definir uma funcao por componente
    xco2R(1)=aux(1);
else
    PxyR(1)=NaN;
    xco2R(1)=NaN;
end
end

xdiag=[0,1];
ydiag=[0,1];
subplot(211);
axis equal;
plot(x,yco2B,'g-o',xco2R,x,'r-x',xdiag,ydiag,'b-'); %temos que verificar os extremos
title('Gráfico y vs x a T=303.15K');
xlabel('xCO2');
ylabel('yCO2');
subplot(212);
plot(x,PxyB,'b-o',x,PxyR,'r-x');
title('Gráfico P vs y a T=303.15K');
xlabel('yCO2');
ylabel('P(Bar)');

```

Extensões à Livraria / Biblioteca

Um primeiro exemplo, consiste na determinação de propriedades residuais, passando pelo factor acêntrico e utilizando dados de tabelas fornecidas no livro (Smith, e al, 1996).

O código para a realização deste exemplo encontra-se de seguida, estando o ficheiro no CD em anexo.

```

package SmithNessAbbott;

GenericEOS

import thermo.Pure;
import thermo.Mixture;

public abstract class GenericEOS {

    int N; // component number for the mixture
    Mixture m; // a mixture

    double Alfa,beta;
    double q;
    double Tr,Pr,w;
    double Pi,Omega;
    double sigma,epsilon;
    double Zc;
    double Zl,vl; // m3/mol
    double Zg,Vg;

    double I; // Integral definida em folha 214 do van Ness et al(1996). utilizado no
    // cálculo de HR e SR
    double HR,SR,GR; // Entalpia, entropia e energia livre de gibbs residuais
    double AR;

    /*
    * N will be the number of components
    */
    public GenericEOS(int N)
    {
        this.N=N;
        m=new Mixture(N);
    }

    public GenericEOS(Mixture m)
    {
        this.m=m;
        N=m.NComp;
    }

    /*
    * The function alfa is specific for each EOS
    */
    public abstract double calcAlfa(double Tr,double w);

    /*
    */
    public abstract double calcOlnAlfa_PlnTr(double Tr,double w);

    public double calcBeta(double Tr,double Pr)
    {
        beta=Omega*Pr/Tr;
        return beta;
    }

    public double getBeta()
    {
        return beta;
    }

    public double calcq(double Tr)
    {
        q=Pi*calcAlfa(Tr,w)/(Omega*Tr);
        return q;
    }

    public void prepareEOS()
    {
        calcTrPrandAcentricFactor();
        Alfa=calcAlfa(Tr,w);
        beta=calcBeta(Tr,Pr);
        q=calcq(Tr);
    }

    public double calcZGas()
    {
        Zg=1.0; // initial value
        double ZgOld;
        double error = 0.000001;
        int nmaxItera = 1000;
        boolean Pronto = false;
        int i=0;

        prepareEOS(); // It is assumed that mixture, composition and T and P are defined

        while (!Pronto)
        {
            i++;
            ZgOld=Zg;
            Zg=1.0 + beta -q*beta*(Zg-beta)/((Zg+epsilon*beta)*(Zg+sigma*beta));
            Pronto = (Math.abs(Zg-ZgOld) <= error || i>nmaxItera);
        }
    }
}

```

```

                                GenericEOS
        if (i>NmaxItera)
            System.out.println("The method calcZGas is not converging.... Review input data");
        vg=Zg*Pure.Rbar*M.T/w.P;
        return Zg;
    }
    public double getvg()
    {
        return vg;
    }
    public double calcZLiq()
    {
        Zl=beta; // initial value
        double Zlold;
        double error = 0.000001;
        int NmaxItera = 1000;
        boolean Pronto = false;
        int i=0;

        preparados(); // It is assumed that mixture, composition and T and P are defined
        while (!Pronto)
        {
            i++;
            Zlold=Zl;
            Zl = beta + (Zl-epsilon*beta)*(Zl+sigma*beta)*((1+beta-Zl)/(q*beta));
            Pronto = (Math.abs(Zl-Zlold) <= error || i>NmaxItera);
        }
        if (i>NmaxItera)
            System.out.println("The method calcZLiq is not converging.... Review input data");
        vl=Zl*Pure.Rbar*M.T/w.P;
        return Zl;
    }
    public double getvl()
    {
        return vl;
    }
    public void calcTrPrandAcentricFactor()
    {
        if (Nm==1)
        { // pure component
            Tr=M.T/w.c[0].Tc;
            Pr=M.P/w.c[0].Pc;
            w=M.c[0].w;
        }
        else
        { // multicomponent mixture
        }
    }
    public void setTrP(double T,double P)
    {
        m.setT(T);
        m.setP(P);
    }
    /**
     * @param Tr
     * @param Pr
     */
    public void setTrPr(double Tr, double Pr)
    {
        this.Tr=Tr;
        this.Pr=Pr;
        if (N == 1)
        {
            m.T=M.c[0].Tc*Tr;
            m.P=M.c[0].Pc*Pr;
        }
        else
        {
        }
    }
    private double calc_I(double Z, double sigma, double beta,double epsilon)
    { // See pag 214 in Van Ness et al.
        double aux=0;
        if(Math.abs(sigma-epsilon)>0.000001*Math.abs(epsilon)) // sigma != epsilon
        {
            aux = (Z+sigma*beta)/(Z+epsilon*beta);
            aux = 1.076075*Math.log(aux)/(sigma-epsilon);
        }
        else
    }

```

```

                                GenericEos
{
    aux = beta/(Z+Epsilon*beta);
}
return aux;
}

public double hr_PRT(double Z)
{
    double aux=0;
    aux = calcdlnAlfa_dlnTr(Tf,w);
    Z = Calc_I(Z,sigma,beta,epsilon);
    aux = Z - 1.0 + (aux - 1.0)*q*I;
    return aux;
}

private double hr_PRT(double Z,double DerivadaAlfa,double I)
{
    double aux=0;
    aux = DerivadaAlfa;
    aux = Z - 1.0 + (aux - 1.0)*q*I;
    return aux;
}

public double sr_PRT(double Z)
{
    double aux=0;
    aux = calcdlnAlfa_dlnTr(Tf,w);
    Z = Calc_I(Z,sigma,beta,epsilon);
    aux = tools.Matools.ln(Z-beta)+aux*q*I;
    return aux;
}

private double sr_PRT(double Z,double DerivadaAlfa,double I)
{
    double aux=0;
    aux = DerivadaAlfa;
    aux = tools.Matools.ln(Z-beta)+aux*q*I;
    return aux;
}

public double gr_PRT(double Z)
{
    double aux=0;
    Z = Calc_I(Z,sigma,beta,epsilon);
    aux = Z - 1.0 - tools.Matools.ln(Z-beta)- q*I;
    return aux;
}

private double gr_PRT(double Z,double I)
{
    double aux=0;
    aux = Z - 1.0 - tools.Matools.ln(Z-beta)- q*I;
    return aux;
}

public void calc_All_Residuals(double Z)
{
    double aux_derivada = calcdlnAlfa_dlnTr(Tf,w);
    Z = Calc_I(Z,sigma,beta,epsilon);
    HR = hr_PRT(Z,aux_derivada,I)*Pure.R*T;
    SR = sr_PRT(Z,aux_derivada,I)*Pure.R;
    GR = gr_PRT(Z,I)*Pure.R*T;
}

public String toString()
{
    String aux;
    aux = "T = "+Tf+" K";
    P = "P = "+P1+" bar\n";
    aux = aux + "Zg = "+Zg+" Zl = "+Zl+"\n";
    aux = aux + "Vg = "+Vg+" m3/mol Vl = "+Vl+" m3/mol\n";
    aux = aux + "HR = "+HR+" J/mol SR="+SR+" J/mol.K\n";
    return aux;
}

```

Um segundo exemplo, consiste na utilização da equação de Peng-Robinson com dados da tabela do livro e com bibliotecas matemáticas importadas (Smith, e al, 1996).

O código para a realização deste exemplo encontra-se de seguida, estando o ficheiro no CD em anexo.

```

package SeithNessAbbott;

import thermo.Mixture;
import tools.Matools;

/*
 * Redlich Wong equation, see Table 3.1 Smith, Ness and Abbott
 */
public class PR extends GenericEOS {
    public PR(int N) {
        super(N);
        specificParameters();
    }

    public PR(Mixture m) {
        super(m);
        specificParameters();
    }

    private void specificParameters() {
        // Constants defined in Table 3.1, pag. 99 Smith, Ness and Abbott
        sigma = 1.0+Math.sqrt(2);
        epsilon = 1.0-Math.sqrt(2);
        omega = 0.07779;
        Pi = 0.45724;
        Zc = 0.30740;
    }

    public double calcAlpha(double Tr, double w) {
        return Matools.sqr((1.0+(0.37464+1.54226*w-0.26992*w*w)*(1.0-Math.sqrt(Tr))));
    }

    @Override
    public double calcPnAlpha_dlnTr(double Tr, double w) {
        // TODO Auto-generated method stub
        double aux = 0;
        double Pw = 0.37464+1.54226*w-0.26992*w*w;
        aux = Math.sqrt(Tr);
        aux = - (aux*Pw) / (1.0+Pw*(1.0-aux));
        return aux;
    }

    public String toString() {
        return "PR Model\n"+super.toString();
    }
}

```

APÊNDICE C – Dedução da expressão da função residual de Helmholtz

A dedução da expressão da função residual de Helmholtz é feita a partir da expressão geral da equação de estado cúbica (Eq.C1) e da equação geral da função residual de Helmholtz (Eq. C2). (Michelsen, 2003)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \Leftrightarrow \frac{P}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{a(T)/RT}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad \text{Eq. C1}$$

$$A^r(T, V, n) = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV \quad \text{Eq. C2}$$

Como $V = nv$, então esta expressão pode ser substituída por:

$$\frac{A^r(T, v)}{RT} = - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv = \int_{\infty}^v \left(\frac{1}{v} - \frac{P}{RT} \right) dv \quad \text{Eq. C3}$$

Substituindo a Eq. C1 na expressão Eq. C3, vamos obter a expressão da função residual de Helmholtz:

$$\begin{aligned} \frac{A^r(T, v)}{RT} &= \int_{\infty}^v \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v-b} + \frac{a(T)/RT}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \right) dv \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{A^r(T, v)}{RT} &= [\ln(v) - \ln(v-b)]_{\infty}^v + \frac{a(T)}{RT} \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \end{aligned}$$

Fazendo os cálculos auxiliares, para facilitar a resolução do integral, vem:

- Primeiro vamos considerar que $\delta_1 b = X$ e $\delta_2 b = Y$, assim:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(v+X)(v+Y)} &= \frac{A}{(v+X)} + \frac{B}{(v+Y)} \\ Av + YA + vB + XB &= 1 \begin{cases} A + B = 0 \Rightarrow A = -B \\ YA + XB = 1 \Rightarrow -YB + XB = 1 \Leftrightarrow B(X - Y) = 1 \Leftrightarrow B = \frac{1}{X - Y} \end{cases} \end{aligned}$$

- Sendo assim a expressão que fica dentro do integral vai ser substituída pela seguinte simplificação:

$$\frac{1}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} = \frac{1}{(\delta_1 - \delta_2)b} \left(\frac{1}{(v+\delta_1 b)} - \frac{1}{(v+\delta_2 b)} \right)$$

Substituindo e resolvendo o integral, temos a Eq. SSS final:

$$\begin{aligned} \frac{A^r(T, v)}{RT} &= \left[\ln \left(\frac{v}{v-b} \right) \right]_{\infty}^v + \frac{a(T)}{RT(\delta_1 - \delta_2)b} \left[\ln \left(\frac{v+\delta_1 b}{v+\delta_2 b} \right) \right]_{\infty}^v \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{A^r(T, v)}{RT} &= - \ln \left(\frac{1}{1 - b/v} \right) - \frac{a(T)}{RT(\delta_1 - \delta_2)b} \ln \left(\frac{1 + \delta_1 b/v}{1 + \delta_2 b/v} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. C4}$$

APÊNDICE D – Definições de Leis e Correlações

Equação de Antoine

Os engenheiros químicos necessitam às vezes de estimativas de pressão do vapor de confiança. A equação de Antoine é um ajuste simples de 3 parâmetros às pressões de vapor experimentais medidas sobre uma escala de temperatura restrita:

$$\log P = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{Eq. D1}$$

onde A, B, e C são os coeficientes de Antoine que variam de substância em substância. Sublimações e as vaporizações da mesma substância têm jogos separados de coeficientes de Antoine, como os componentes nas misturas.

Lei de Raoult

Na química, a lei de Raoult é dedicada a François-Marie Raoult (1830-1901) e afirma que a pressão parcial de cada componente em uma solução ideal é dependente da pressão de vapor dos componentes individuais e da fracção molar dos mesmos componentes.

Uma vez alcançado o equilíbrio na solução, a pressão de vapor total da solução é:

$$P_{solucao} = (P_1)_{puro}X_1 + (P_2)_{puro}X_2 \dots \quad \text{Eq. D2}$$

e a pressão de vapor individual ou pressão parcial de cada componente é

$$P_i = (P_i)_{puro}X_i \quad \text{Eq. D3}$$

onde

- $(P_i)_{puro}$ ou P_i^* é a pressão de vapor do componente puro
- X_i é a fracção molar do componente na solução

Como consequência, com o aumento do número de componentes numa solução, a contribuição individual de cada componente na pressão de vapor diminui, já que a fracção molar de cada componente diminui a cada acréscimo de um novo componente. Se um soluto puro tem pressão de vapor zero (isto é, não evapora) e é dissolvido num solvente, a pressão de vapor da solução final (solvente-soluto) será menor que o do solvente puro.

Esta lei é válida estritamente apenas se a ligação entre, por exemplo, as moléculas de diferentes líquidos numa mistura for qualitativamente igual à ligação entre moléculas dos próprios líquidos individualmente (que é a condição de uma solução ideal).

Portanto, a comparação entre valores de pressões de vapor reais e valores preditos pela lei de Raoult permite obter informações sobre a força relativa da ligação entre os líquidos presentes na mistura estudada.

Por exemplo, se o valor real for menor que o valor esperado, é porque menos moléculas escaparam da solução líquida para a fase vapor; isto pode ser explicado ao afirmar que a força de ligação *entre* as moléculas dos diferentes líquidos é mais forte do que a ligação *dentro* dos próprios líquidos individualmente, de forma que menos moléculas têm energia suficiente para escapar à fase vapor. Se, porém, o valor real é maior que o valor esperado, é porque mais moléculas escaparam para a fase vapor devido à ligação mais fraca entre as diferentes moléculas da mistura.

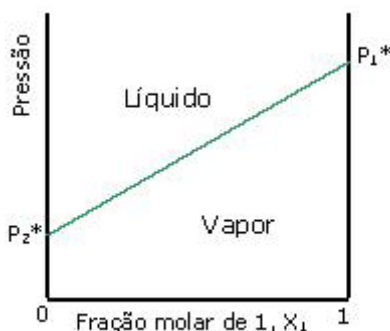


FIGURA D1 - VARIAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR TOTAL DE UMA MISTURA BINÁRIA COM A FRAÇÃO MOLAR DO COMPOSTO 1 QUANDO A LEI DE RAOULT É OBEDECIDA.

A partir da Lei de Raoult também é possível observar que em uma solução ideal de dois líquidos voláteis, a pressão de vapor total (em uma dada temperatura) varia linearmente com a composição da solução de P_2^* a P_1^* quando X_1 varia de 0 a 1, como pode ser observado na Figura D1.

Lei de Henry

A solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido. Este é o enunciado da lei de Henry, que pode ser escrita

$$X = KP \quad \text{Eq. D4}$$

onde:

X = fracção molar de equilíbrio do gás em solução (sua solubilidade);

P = pressão parcial na fase gasosa;

K = constante de proporcionalidade, ou constante da lei de Henry.

Tabela D1 - Valores da constante da lei de Henry na água ($K \times 10^5 \text{ atm}^{-1}$)

Gás	0°C	20°C	40°C	60°C
H ₂	1,72	1,46	1,31	1,21
N ₂	1,86	1,32	1,00	0,874
O ₂	3,98	2,58	1,84	1,57

A lei de Henry aplica-se somente quando a concentração do soluto e a sua pressão parcial são baixas, isto é, quando o gás e sua solução são essencialmente ideais, e quando o soluto não interage fortemente de nenhuma maneira com o solvente.

Lei de Dalton

A Lei de Dalton é uma lei acerca do comportamento dos gases ideais, que defende que se as moléculas de dois gases não se atraem nem se repelem, as colisões de cada um deles não são afectadas pela presença do outro. Por essa razão cada um dos gases exerce mesma pressão na mistura gasosa que exerceria se estivesse sozinho; a isto se chama pressão parcial de um gás. A pressão total exercida sobre as paredes em que a mistura está contida é calculada através da soma das pressões parciais.

$$P_t = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad \text{Eq. D5}$$

A expressão matemática da lei de Dalton é:

$$p_A = P_t x_A \quad \text{Eq. D6}$$

sendo p_A a pressão parcial de A, P_t a pressão total da mistura e x_A a fracção molar de A.

APÊNDICE E – Javadoc (documentação da Livraria Thermolib)

Neste apêndice, dá-se um exemplo de uma página tirada do Javadoc, que se encontra no CD em anexo.

O Javadoc, é um documento, na forma de HTML, onde está documentado tudo o que está implementado na livreria. Este documento está organizado pelas principais classes da biblioteca.

A figura seguinte, figura E1, mostra a página do Javadoc respeitante ao Package Thermo, e dentro deste Package, à Classe Ideal Solution Excess Adapter. Esta classe permite-nos determinar as propriedades em excesso, que estão presentes nesta página de exemplo. Essas propriedades são: Energia Livre de Gibbs em Excesso, G^E , Entalpia em Excesso, H^E e, Entropia em Excesso, S^E .

[All Classes](#)

Packages

[dataBanks](#)
[SmithNessAbbott](#)
[thermo](#)
[thermo.ExcessModels.Unifac](#)
[thermo.Solid_fluid](#)
[tools](#)

thermo

Interfaces

[Eos](#)
[ExcessProperties](#)
[MixtureStream.CallBack](#)

Classes

[IdealEosAdapter](#)
[IdealSolutionExcessAdapter](#)
[Mixture](#)
[MixtureStream](#)
[PengRobinson](#)
[Pure](#)
[PureStream](#)
[PureTest](#)

Enums

[Errors](#)
[Mixture.whatphase](#)
[MixtureStream.CalcType](#)
[MixtureStream.Inicio](#)
[ModelGas](#)
[ModelLiq](#)
[ModelSol](#)
[TypePresVap](#)

Overview

Package

Class

Use Tree

Deprecated

Index

Help

[PREV CLASS](#)
[NEXT CLASS](#)

SUMMARY: NESTED | FIELD | CONSTR | [METHOD](#)

[FRAMES](#)
[NO FRAMES](#)
[All Classes](#)

DETAIL: FIELD | CONSTR | [METHOD](#)

thermo

Interface **ExcessProperties**

All Known Implementing Classes:

[IdealSolutionExcessAdapter](#),
[UnifacModel](#),
[UniquacModel](#)

public interface **ExcessProperties**

Method Summary

double	Excess_Enthalpy (Mixture m)
double	Excess_Entropy (Mixture m)
double	Excess_Gibbs (Mixture m)
double	Gamma_i (int i, Mixture m)
void	Update_Aij (double[][] Aij, double old_T, double new_T, Mixture m)

Method Detail

Update_Aij

void **Update_Aij**(double[][] Aij,
double old_T,
double new_T,
[Mixture](#) m)

Gamma_i

double **Gamma_i**(int i,
[Mixture](#) m)

Excess_Gibbs

double **Excess_Gibbs**([Mixture](#) m)

Excess_Enthalpy

double **Excess_Enthalpy**([Mixture](#) m)

Excess_Entropy

double **Excess_Entropy**([Mixture](#) m)

Overview

Package

Class

Use Tree

Deprecated

Index

Help

[PREV CLASS](#)
[NEXT CLASS](#)

SUMMARY: NESTED | FIELD | CONSTR | [METHOD](#)

[FRAMES](#)
[NO FRAMES](#)
[All Classes](#)

DETAIL: FIELD | CONSTR | [METHOD](#)

file:///C:/Documents and Settings/fnac/Ambiente de trabalho/VanNess/doc/index.html

11/7/2007

FIGURA E1 – EXEMPLO DE UMA PÁGINA DO JAVADOC